

Departament de Física i Enginyeria Nuclear  
Universitat Politècnica de Catalunya

# ESTUDI DE SALS FOSES MITJANÇANT LA DINÀMICA MOLECULAR

Aquesta tesi ha estat enregistrada  
amb el núm. 692

Memòria del treball realitzat per Olga Alcaraz i Sendra per optar al grau de Doctora en Ciències, especialitat de Física, sota la direcció del Dr. Joaquim Trullàs i Simó.

*Barcelona, octubre del 2000*

## **Capítol 7**

### **Correlacions entre corrents en sals 1:1 foses**

La dinàmica col·lectiva d'un sistema també es pot descriure a través dels corrents de partícules, de massa i de càrrega. En aquest capítol ens centrarem en l'estudi dels modes col·lectius associats als corrents longitudinals i transversals.

Els corrents longitudinals estan relacionats amb les fluctuacions de densitat i, com veurem, faciliten l'observació dels modes acústics i òptics dels factors d'estructura dinàmics que hem estudiat en el capítol anterior. En canvi, els corrents transversals no estan lligats a les fluctuacions de densitat i donen informació de propietats dinàmiques que encara no hem estudiat.

De nou, els pics dels espectres de les correlacions entre corrents presenten relacions de dispersió anàlogues a les branques de fonons longitudinal-acústic, longitudinal-òptic, transversal-acústic i transversal-òptic, dels sòlids cristal·lins en la primera zona de Brillouin.

Fins ara, que nosaltres sapiguem, els estudis mitjançant la simulació dels corrents en sals foses es redueixen als halurs alcalins, ja sigui considerant models d'ió rígid amb potencials BMH-FT per

al NaCl i KI [Ciccotti *et al.* 1976], RbBr [Copley i Rahman, 1976] i NaCl [Adams *et al.* 1977], o considerant models d'ió polaritzable per al NaCl i KI [Jacucci *et al.* 1976] i NaI [Dixon, 1983c].

Les dades experimentals de difracció inelàstica de neutrons en sals 1:1 relacionades amb les correlacions entre corrents longitudinals són, que nosaltres coneguem, del RbCl, CsCl i NaI [McGreevy i Mitchell, 1982; McGreevy *et al.* 1984; McGreevy *et al.* 1985]. En canvi, les funcions de correlació entre corrents transversals no són accessibles en experiments i només es poden estudiar amb la dinàmica molecular.

En aquest capítol presentem l'estudi que hem fet dels corrents en quatre sals 1:1 foses que, com en els dos capítols anteriors, són el KCl, RbCl, CuCl i CuI. Les simulacions les hem realitzat a les temperatures i densitats que recollim a la taula 1.6, utilitzant sistemes de 2744 ions per als càlculs amb nombres d'ona inferiors a  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$  i de 216 ions per als càlculs amb nombres d'ona més grans.

El capítol l'hem estructurat en tres apartats. En el primer donem una visió de conjunt de les característiques generals de les funcions de correlació entre corrents i les exemplifiquem amb el KCl. En el segon apartat presentem l'estudi de les correlacions entre corrents longitudinals en el RbCl, CuCl i CuI. En el tercer presentem l'estudi de les corresponents correlacions entre corrents transversals d'aquests sistemes.

## 7.1 Característiques generals dels corrents en sals 1:1 foses

L'estudi dels corrents locals de partícules s'acostuma a fer a través de les seves components a l'espai recíproc (veure l'apèndix E),

$$\vec{j}_a(\vec{k}, t) = \sum_{i_a} \vec{u}_{i_a}(t) \exp[i\vec{k}\vec{r}_{i_a}(t)] \quad (7.1)$$

Degut a la naturalesa vectorial dels corrents, aquests es poden descompondre com la suma del corrent longitudinal  $\vec{j}_{La}(\vec{k}, t)$ , que és paral·lel al vector  $\vec{k}$ , més el corrent transversal  $\vec{j}_{Ta}(\vec{k}, t)$ , que és perpendicular a  $\vec{k}$ . Les correlacions temporals d'aquests corrents es descriuen mitjançant la **funció de correlació entre corrents longitudinals de partícules de dues espècies  $a$  i  $b$**

$$C_{Lab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle j_{La}(\vec{k}, t) j_{Lb}(-\vec{k}, 0) \rangle \quad (7.2)$$

i la funció de correlació entre corrents transversals de partícules de dues espècies  $a$  i  $b$

$$C_{Tab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle j_{Ta}(\vec{k}, t) j_{Tb}(-\vec{k}, 0) \rangle \quad (7.3)$$

i els seus corresponents espectres,  $C_{Lab}(k, \omega)$  i  $C_{Tab}(k, \omega)$ . Com es veu als apèndixs B i E, els espectres es poden expressar com

$$C_{Lab}(\vec{k}, \omega) = 2\pi \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [j_{La}(\vec{k}, \omega)]_T [j_{Lb}(-\vec{k}, -\omega)]_T \rangle \quad (7.4)$$

$$C_{Tab}(\vec{k}, \omega) = 2\pi \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{2N} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [j_{Ta}(\vec{k}, \omega)]_T [j_{Tb}(-\vec{k}, -\omega)]_T \rangle \quad (7.5)$$

on  $[j_{Xa}(\vec{k}, \omega)]_T$ , amb  $X = L$  o  $T$ , es pot considerar la transformada de Fourier de  $j_{Xa}(\vec{k}, t)$ . Així doncs, en el cas de les autocorrelacions  $C_{Xaa}(k, \omega)$  és proporcional al quadrat de l'amplitud de cada una de les components harmòniques de freqüència  $\omega$  en què es pot descompondre  $j_{Xa}(\vec{k}, t)$ .

Com en el capítol anterior, encara que per a  $a \neq b$  tant les correlacions temporals com els seus espectres són funcions complexes, nosaltres únicament hem calculat la seva part real. En les representacions gràfiques d'aquest treball presentarem totes aquestes funcions normalitzades de la forma següent

$$\bar{C}_{Xab}(k, \#) = \frac{C_{Xab}(k, \#)}{\sqrt{C_{Xaa}^0 C_{Xbb}^0}} = \frac{1}{k_B T} \sqrt{m_a m_b} C_{Xab}(k, \#) \quad X = \{L, T\} \text{ i } \# = \{t, \omega\} \quad (7.6)$$

on

$$C_{Xaa}^0 = C_{Xaa}(k, t=0) = \frac{k_B T}{m_a} \quad X = \{L, T\} \quad (7.7)$$

De forma anàloga a com hem vist en el capítol 6 amb les fluctuacions de densitat, les correlacions entre corrents longitudinals o transversals de massa i de càrrega,

$$\begin{aligned} j_{XM}(\vec{k}, t) &= m_+ j_{X+}(\vec{k}, t) + m_- j_{X-}(\vec{k}, t) \\ j_{XZ}(\vec{k}, t) &= j_{X+}(\vec{k}, t) - j_{X-}(\vec{k}, t) \end{aligned} \quad X = \{L, T\} \quad (7.8)$$

estan relacionades amb les de partícules,

$$\begin{aligned}
C_{XMM} &= 1/2 [m_+^2 C_{X++} + 2 m_+ m_- \text{Re}(C_{X+-}) + m_-^2 C_{X--}] \\
C_{XZZ} &= 1/2 [C_{X++} - 2 \text{Re}(C_{X+-}) + C_{X--}] \quad X = \{L, T\} \quad (7.9) \\
\text{Re}(C_{XMZ}) &= 1/2 [m_+ C_{X++} - (m_+ - m_-) \text{Re}(C_{X+-}) - m_- C_{X--}]
\end{aligned}$$

i en aquest treball les normalitzem de la forma següent

$$\begin{aligned}
\bar{C}_{XMM} &= \frac{C_{XMM}}{C_{XMM}^0} = \frac{1}{k_B T} \frac{2}{m_+ + m_-} C_{XMM} \\
\bar{C}_{XZZ} &= \frac{C_{XZZ}}{C_{XZZ}^0} = \frac{1}{k_B T} \frac{2 m_+ m_-}{m_+ + m_-} C_{XZZ} \quad X = \{L, T\} \quad (7.10) \\
\bar{C}_{XMZ} &= \frac{C_{XMZ}}{\sqrt{C_{XMM}^0 C_{XZZ}^0}} = \frac{1}{k_B T} \frac{2 \sqrt{m_+ m_-}}{m_+ + m_-} C_{XMZ}
\end{aligned}$$

on

$$C_{XMM}^0 = k_B T \frac{1}{2} (m_+ + m_-) \quad C_{XZZ}^0 = k_B T \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right) \quad X = \{L, T\} \quad (7.11)$$

són els valors inicials de  $C_{XMM}(k, t=0)$  i  $C_{XZZ}(k, t=0)$ .

De nou,  $C_{XMM}(k, \omega)$  i  $C_{XZZ}(k, \omega)$  són proporcionals al quadrat de  $[j_{XM}(\vec{k}, \omega)]_T$  i de  $[j_{XZ}(\vec{k}, \omega)]_T$ , respectivament.

Tal i com es demostra a l'apèndix E, l'espectre de freqüències de les correlacions entre corrents longitudinals (ja sigui de partícules, massa o càrrega) està lligat, via l'equació de continuïtat, amb els factors d'estructura dinàmics, segons la relació

$$C_L(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S(k, \omega) \quad (7.12)$$

D'aquesta expressió es dedueix que  $C_L(k, 0) = 0$  i com que  $S(k, \omega \rightarrow \infty) = 0$  implica que  $C_L(k, \omega)$  sempre té com a mínim un pic. La consideració de  $C_L(k, \omega)$  esdevé molt útil ja que en el HDR-MDR emfatitza considerablement els pics de Brillouin, que de vegades costa distingir en els factors d'estructura dinàmics. Cal, però, anar amb compte perquè no sempre es pot associar un màxim de l'espectre de les correlacions entre corrents longitudinals amb un mode oscil·latori de les fluctuacions de densitat. Segons McGreevy (1987) únicament és correcte establir aquest lligam quan el pic és afilat i ben definit.

Malgrat que els espectres de les correlacions entre corrents longitudinals estan relacionats amb

els factors d'estructura dinàmics, d'acord amb l'equació 7.12, els resultats que s'obtenen quan es calculen els primers a partir dels segons no acostumen a ser gaire bons, sobretot a la zona d'altres freqüències. Per aquest motiu hem optat per calcular les correlacions entre corrents longitudinals directament al llarg de la simulació.

Com hem fet en els capítols anteriors, començarem l'estudi de les funcions de correlació entre corrents presentant els resultats de dinàmica molecular del KCl, sal que hem considerat com una bona aproximació al model de sal fosa simple. Primer introduïrem les correlacions entre corrents longitudinals i després entre corrents transversals.

### 7.1.1 Modes longitudinals acústics i òptics

A la figura 7.1 mostrem les funcions de correlació entre corrents longitudinals del KCl i els seus espectres per a un vector d'ona de la regió compresa entre el règim hidrodinàmic i el de dinàmica molecular, HDR-MDR.

Com es veu a la figura 7.1a, en el HDR-MDR les funcions de correlació entre corrents longitudinals de partícules presenten una oscil·lació de baixa freqüència a la que se sobreposa una oscil·lació de freqüència elevada que a  $\overline{C}_{L+}(k, t)$  està en oposició de fase amb la de  $\overline{C}_{La}(k, t)$ , de manera que, com es veu a la gràfica 7.1b,  $\overline{C}_{La}(k, \omega)$  mostra dos màxims i  $\overline{C}_{L+}(k, \omega)$  té un màxim i després un mínim.

Les gràfiques 7.1c i 7.1d il·lustren de forma molt clara com les oscil·lacions de baixa freqüència corresponen als corrents longitudinals de massa i les d'alta freqüència als corrents longitudinals de càrrega. El primer mode s'acostuma a anomenar mode longitudinal acústic (LA) i la seva freqüència s'indica amb  $\omega_{LA}(k)$ , mentre que el segon s'anomena mode longitudinal òptic (LO) i la seva freqüència s'indica amb  $\omega_{LO}(k)$ . Aquesta nomenclatura és així perquè en el HDR-MDR  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  pràcticament coincideixen amb les dels modes acústic i òptic de les fluctuacions de densitat, com es pot comprovar a les corresponents corbes de dispersió de la figura 7.2.

Tal i com era d'esperar, com a conseqüència d'estar estudiant una sal molt simètrica, la funció de correlació creuada entre corrents longitudinals de massa i càrrega,  $\overline{C}_{LMZ}(k, t)$ , és pràcticament nul·la (veure equació 7.9 amb  $m_+ = m_-$ ).

## HDR-MDR

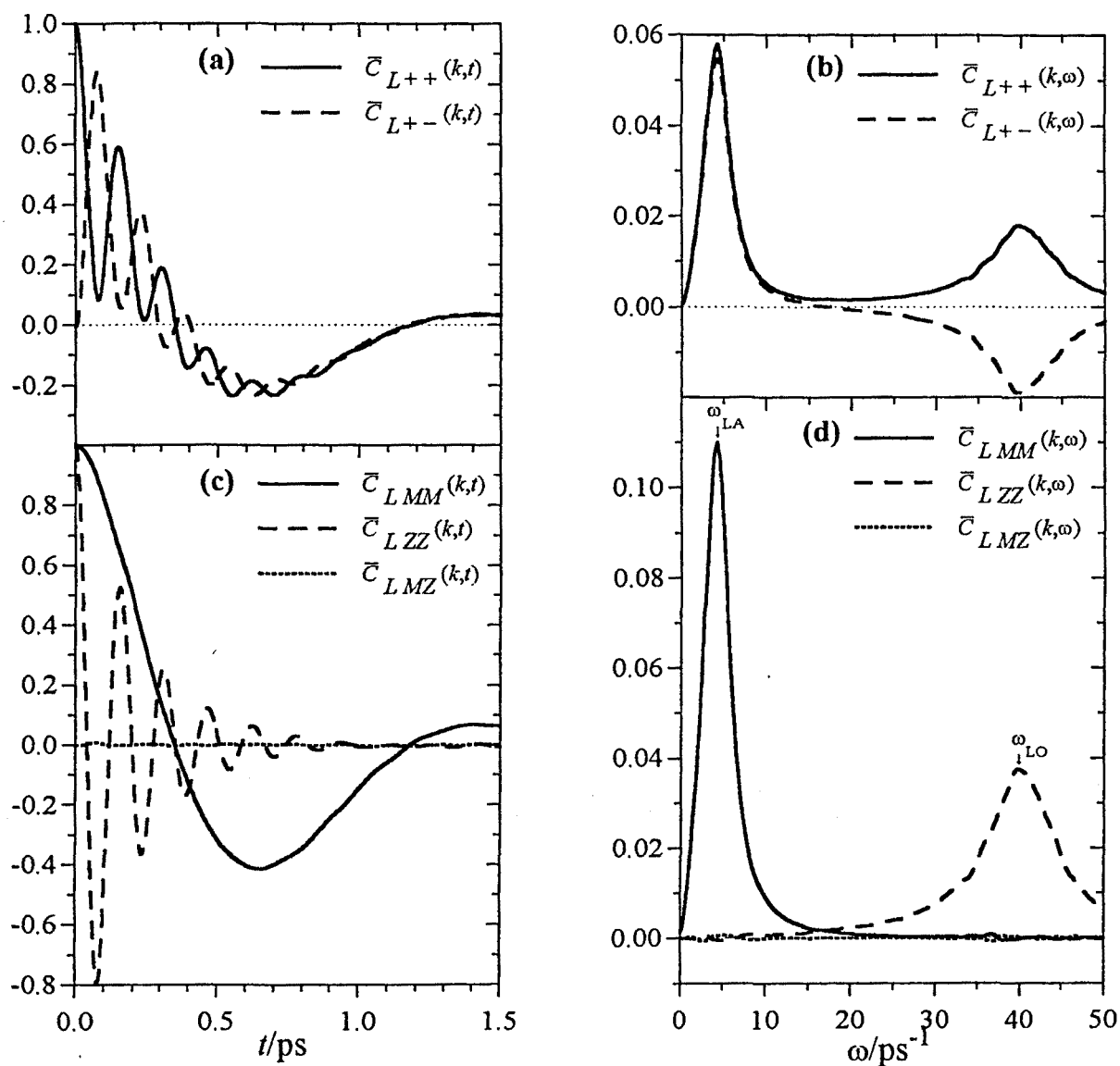


Fig. 7.1: (a) Funcions de correlació entre corrents longitudinals de partícules normalitzades i (b) el seu espectre; (c) funcions de correlació entre corrents longitudinals de massa i càrrega normalitzades i (d) el seu espectre, per al KCl a 1173 K en el HDR-MDR amb  $k = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ .

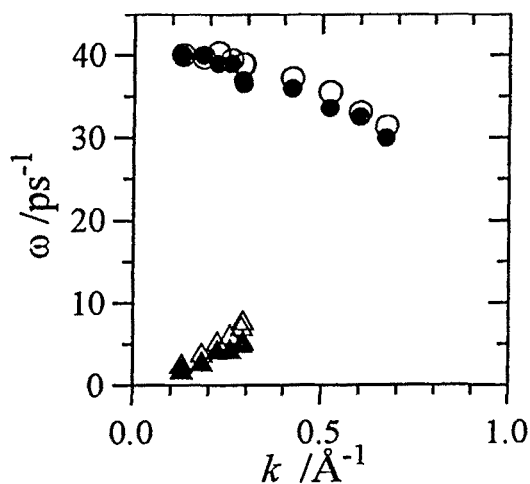


Fig. 7.2: Comparació de les corbes de dispersió  $\omega_A(k)$  (triangles plens) i  $\omega_O(k)$  (cercles plens) dels factors d'estructura dinàmics amb les  $\omega_{LA}(k)$  (triangles buits) i  $\omega_{LO}(k)$  (cercles buits) dels corrents longitudinals, per al KCl.

D'altra banda, a mesura que ens apropem al règim de partícula lliure (MDR-FPR) les correlacions entre partícules diferents són molt petites. En conseqüència, les correlacions entre corrents longitudinals d'espècies diferents tendeixen a zero, i les d'espècies iguals depenen únicament de les contribucions *self* que, a partir de les equacions 5.11 i 7.12, es poden aproximar a

$$C_{Laa}(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S_a^s(k, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} u_{0a}^2} \frac{\omega^2}{k^3} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\omega^2}{u_{0a}^2 k^2}\right) \quad (7.13)$$

on  $u_{0a}^2 = k_B T / m_a$  és la velocitat tèrmica. En conseqüència, en una sal amb  $m_+ \approx m_-$ , les funcions normalitzades  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega)$  i  $\bar{C}_{LZZ}(k, \omega)$  tendeixen a confondre's i alhora coincideixen amb les correlacions entre corrents longitudinals de partícules d'espècies iguals (figura 7.3).

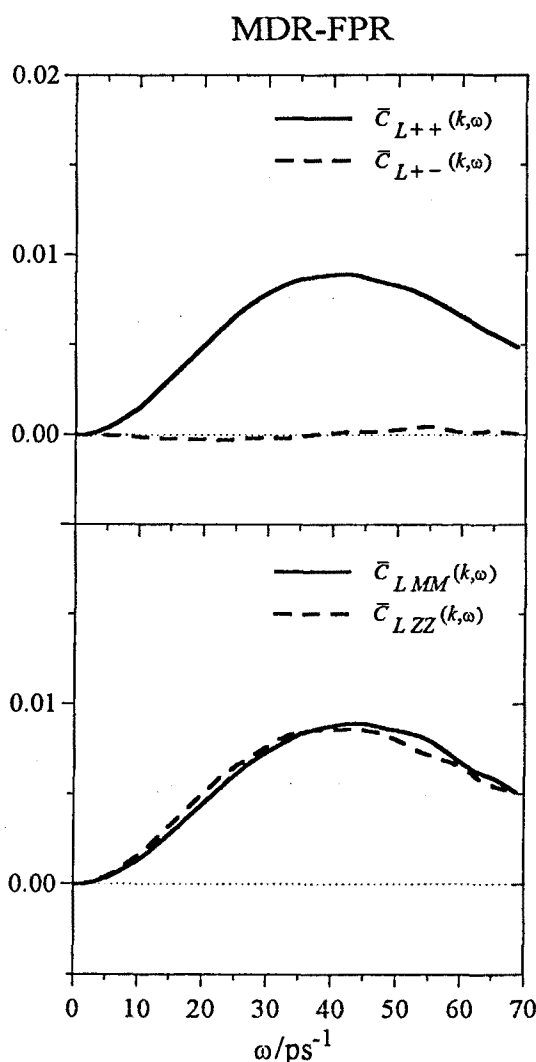


Fig. 7.3 : Espectres normalitzats de les funcions de correlació entre corrents longitudinals de partícules (gràfica superior) i de les funcions de correlació entre corrents longitudinals de massa i càrrega (gràfica inferior), per al KCl a 1173 K en el MDR-FPR amb  $k = 5.82 \text{ \AA}^{-1}$ .



Quan es comparen les figures 7.1 i 7.3, cal anar amb compte perquè les escales verticals són diferents. Aleshores es veu que en el MDR-FPR els màxims de MM i ZZ són baixos i amples, la qual cosa implica que la determinació de les freqüències  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  és menys precisa que en el HDR-MDR.

A la figura 7.4 mostrem  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega)$  a la gràfica superior i  $\bar{C}_{LZZ}(k, \omega)$  a la inferior per a dos valors de  $k$  per sota de  $k_{\max}$ , per a  $k_{\max}$ , i per a una  $k$  superior (recordem que  $k_{\max}$  és la posició del pic principal de  $S_{ZZ}(k)$ ).

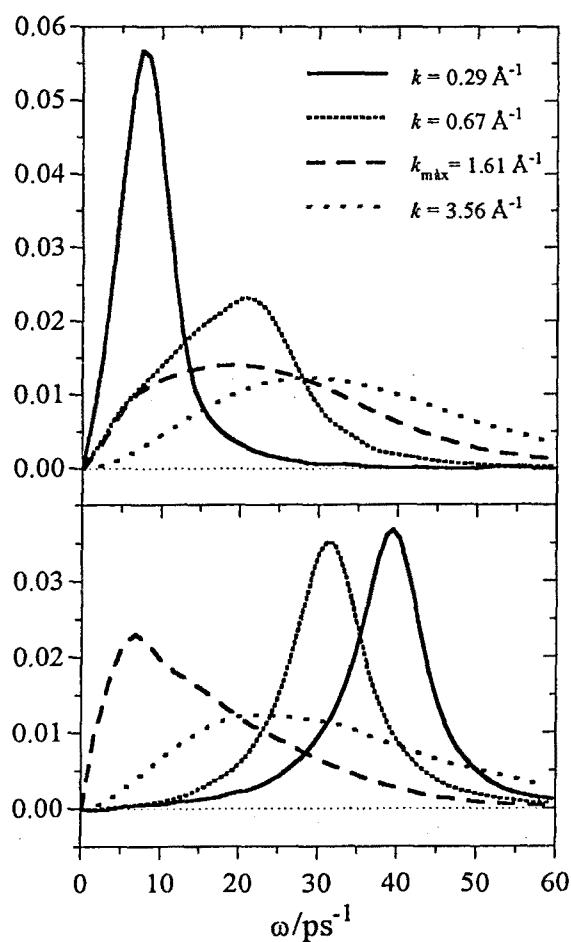


Fig. 7.4:  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega)$  a la figura superior i  $\bar{C}_{LZZ}(k, \omega)$  a la figura inferior, per al KCl a 1173 K.

A mesura que  $k$  augmenta, els pics de  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega)$  i de  $\bar{C}_{LZZ}(k, \omega)$  esdevenen més baixos i s'eixamplen. Com que l'àrea que tanca cada espectre amb l'eix d'abscisses és sempre la mateixa, i igual al valor per a  $t=0$  de les corresponents funcions de correlació temporal ( $C_{XMM}^0$  i  $C_{XZZ}^0$ ), la baixada de l'alçada del pic implica un augment de la seva amplada.

En el capítol anterior hem vist que el mode òptic es propaga fins a nombres d'ona més elevats que l'acústic. Ara observem que, tot i que per a  $k = 0.29 \text{ \AA}^{-1}$   $\overline{C}_{LMM}(k, \omega)$  presenta un pic més elevat i afilat que  $\overline{C}_{LZZ}(k, \omega)$ , quan  $k$  augmenta l'espectre de les correlacions longitudinals de massa s'eixampla i esdevé més baix que el de  $\overline{C}_{LZZ}(k, \omega)$ . Com que els pics afilats i ben definits dels espectres dels corrents es poden relacionar amb modes associats a les fluctuacions en la densitat, ara estem observant un efecte anàleg al que havíem descrit anteriorment.

A la figura 7.5 mostrem les corbes de dispersió dels pics  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$ .

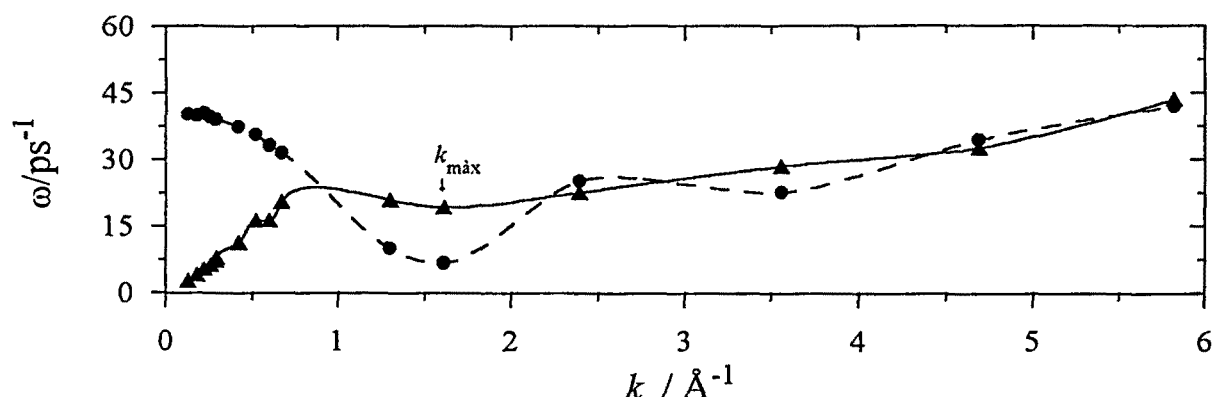


Fig. 7.5: Corbes de dispersió dels modes longitudinal acústic  $\omega_{LA}(k)$  (triangles) i longitudinal òptic  $\omega_{LO}(k)$  (cercles) per al KCl a 1173 K.

Com ja hem vist a la figura 7.2, en el HDR-MDR la relació de dispersió de  $\omega_{LA}(k)$  és positiva mentre que la de  $\omega_{LO}(k)$  és negativa. Per a  $k < k_{\text{màx}}$  les corbes  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  s'assemblen a les branques longitudinal acústica i òptica de les corbes de dispersió dels fonons del sòlid cristal·lí en la primera zona de Brillouin.

Ja en el MDR, les corbes de dispersió  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  tenen un mínim prop de  $k_{\text{màx}}$ , on la freqüència  $\omega_{LO}$  arriba a ser inferior a  $\omega_{LA}$ . Aquesta observació està relacionada amb la que havíem fet en el capítol anterior, on l'amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics MM i ZZ també presenta un mínim entorn de  $k_{\text{màx}}$ . Això ens indica que l'increment, al voltant de  $k_{\text{màx}}$ , del temps de relaxació de les fluctuacions en la densitat de massa i de càrrega, es tradueix en una baixada de la freqüència d'oscil·lació dels corresponents corrents longitudinals. Aquesta observació també es pot deduir de l'expressió 7.12, ja que un perfil més estret de  $S(k, \omega)$  implica que la freqüència del màxim de  $C_L(k, \omega)$  sigui més baixa.

Per a valors de  $k > k_{\text{màx}}$ ,  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  gairebé coincideixen i tendeixen cap al límit FPR.

Dixon (1983c) i Jacucci *et al.* (1976) van veure que quan utilitzaven un model d'ió polaritzable en el NaI i el KI, respectivament, es produïen canvis significatius en  $C_{LMM}(k, \omega)$ , que comportaven una lleugera reducció de la freqüència dels pics i un augment de la seva alçada en tot el rang de  $k$ 's. L'efecte de la polarització sobre  $C_{LZZ}(k, \omega)$  només es nota per a  $k < k_{\max}$  on es detecta una reducció de la freqüència i l'alçada del pic  $LO$ .

### 7.1.2 Modes transversals acústics i òptics

Pel que fa a les funcions de correlació entre corrents transversals de partícules, prop del límit hidrodinàmic les funcions d'autocorrelació  $\overline{C}_{Taa}(k, t)$  tenen un petit mínim seguit d'un màxim i després decauen suaument cap a zero, mentre que  $\overline{C}_{T+-}(k, t)$  comença a zero, creix fins a un màxim i després també decau cap a zero (veure la figura 7.6 a). Els seus espectres (fig 7.6 b) decauen i després presenten un *plateau*, o en el cas de  $\overline{C}_{T+-}(k, \omega)$  un mínim, que són un reflex de l'oscil·lació molt esmorteïda associada al mínim i màxim de  $\overline{C}_{Taa}(k, t)$  i  $\overline{C}_{T+-}(k, t)$ , respectivament.

En una sal fosa simple l'autocorrelació del corrent transversal de massa,  $\overline{C}_{TMM}(k, t)$ , és isomorfa a la funció d'autocorrelació del corrent transversal de partícules d'un líquid monoatòmic. A la gràfica 7.6c s'aprecia com, d'acord amb les prediccions hidrodinàmiques,  $\overline{C}_{TMM}(k=0.18 \text{ \AA}^{-1}, t)$  decau monòtonament a zero, de manera que  $\overline{C}_{TMM}(k, \omega)$  també decau monòtonament [Adams *et al.* 1977] (veure la figura 7.6d). En el límit hidrodinàmic, les fluctuacions en el corrent transversal de massa es dissipen mitjançant processos difusius, la qual cosa és deguda al fet que els líquids, a diferència dels sòlids, no suporten esforços de tall o de cisellament a nivell macroscòpic. Aquest comportament no es manté a nivell microscòpic i, com veurem després, en el HDR-MDR apareix un pic en  $\overline{C}_{TMM}(k, \omega)$  a  $\omega \neq 0$  associat a un mode transversal acústic (TA).

El fet d'haver realitzat les simulacions amb 2744 ions ens ha permès arribar a nombres d'ona prou petits com per observar el comportament de  $\overline{C}_{TMM}(k, t)$  d'acord amb la predicció hidrodinàmica, és a dir, sense el mode TA. Malgrat la grandària de la caixa de simulació, únicament hem observat aquest comportament per als dos valors de  $k$  més petits als que hem pogut accedir. Per aquest motiu, en els anteriors treballs de simulació fets amb 216 ions no s'havia aconseguit veure aquest comportament [Copley i Rahman, 1976; Adams *et al.* 1977; Dixon, 1983c].

D'altra banda, l'autocorrelació del corrent transversal de càrrega,  $\bar{C}_{TZZ}(k, t)$ , decau fins a un mínim i ràpidament tendeix a zero amb una oscil·lació molt discreta, de manera que el seu espectre és ample i presenta un màxim a una freqüència que indicarem com a  $\omega_{TO}(k)$ , per la qual cosa la determinació de la posició del màxim és menys precisa que en HDR-MDR.

## HDR-MDR

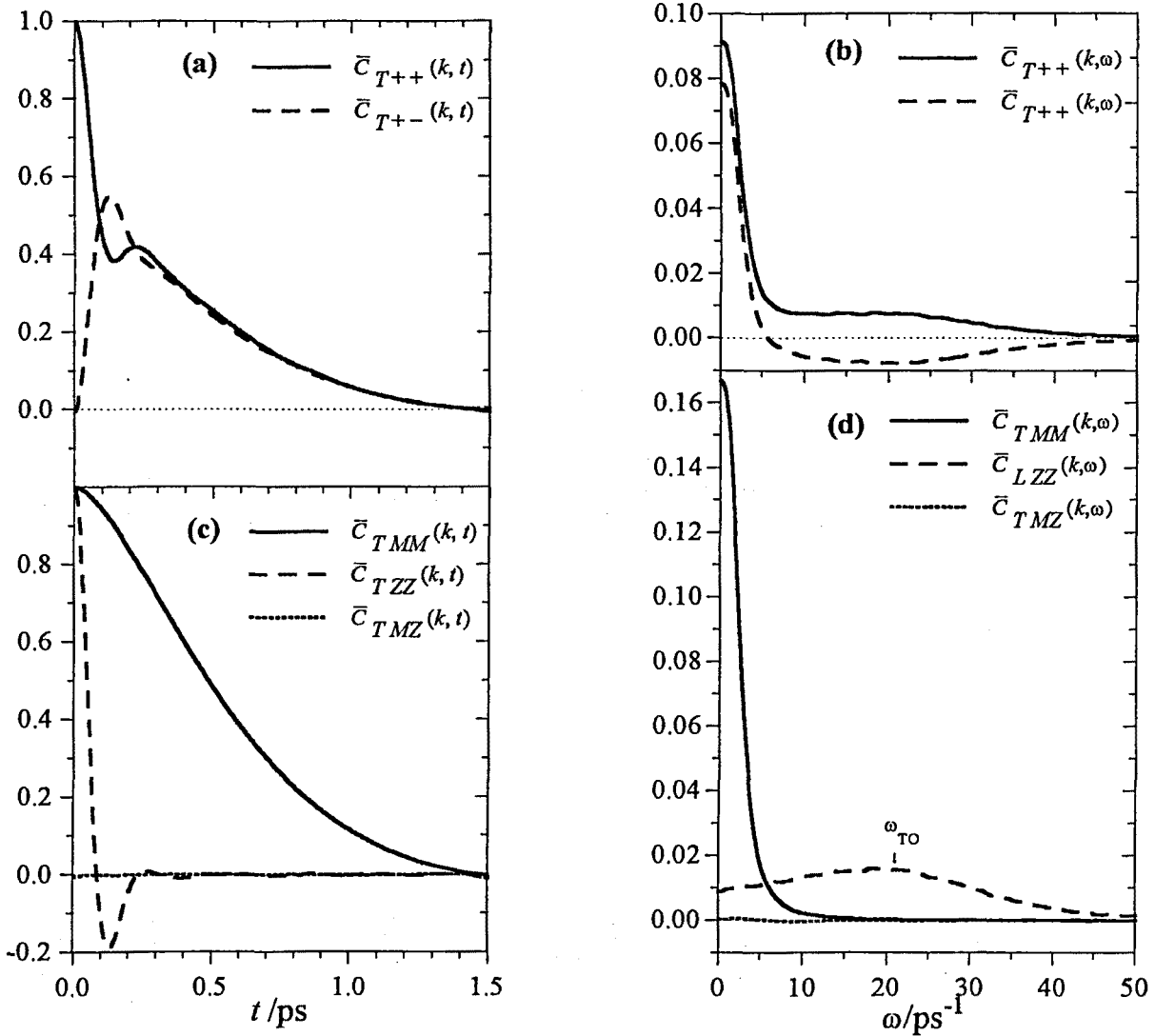


Fig. 7.6: (a) Funcions de correlació entre corrents transversals de partícules normalitzades i (b) el seu espectre; (c) funcions de correlació entre corrents transversals de massa i càrrega normalitzades i (d) el seu espectre, per al KCl a 1173 K, en el HDR-MDR amb  $k = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ .

En el límit de  $k=0$ ,  $C_{TZZ}(k, t)$  s'identifica amb la funció d'autocorrelació del corrent de càrrega,  $C_{TZZ}(k=0, t) = \Lambda_{ZZ}(t)$  [Adams *et al.* 1977]. A la figura 7.7 comparem  $C_{TZZ}(k, t)$  per al nombre d'ona més petit al qual podem accedir ( $k = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ ) amb  $\Lambda_{ZZ}(t)$ . Tot i que no es tracta de la funció en el límit  $k=0$ , l'acord entre les dues gràfiques és molt bo.

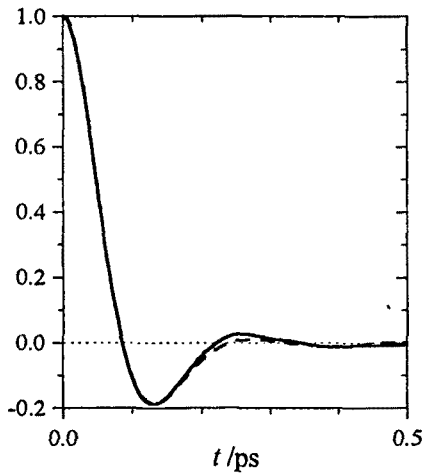


Fig. 7.7:  $\Lambda_{zz}(t)$  normalitzada (amb línia contínua) i  $\bar{C}_{TZZ}(k=0.12 \text{ \AA}^{-1}, t)$  (amb línia discontinua) per al KCl a 1173 K.

En el límit FPR, una vegada més, les partícules diferents es descorrelacionen. Aleshores l'espectre de les correlacions entre corrents transversals de partícules d'espècies diferents,  $C_{T+-}(k, \omega)$ , és molt petit i el d'espècies iguals  $C_{Taa}(k, \omega)$  depèn exclusivament de les contribucions *self* (figura 7.8a), i té un decaïment de tipus gaussià [Balucani i Zoppi, 1994]

$$C_{Taa}(k, \omega) = \sqrt{\frac{u_{0a}^2}{2\pi k^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\omega^2}{u_{0a}^2 k^2}\right) \quad (7.14)$$

En conseqüència, quan  $m_+ \approx m_-$  les correlacions massa-massa i càrrega-càrrega normalitzades coincideixen amb les correlacions entre corrents transversals de partícules d'espècies iguals i tendeixen a confondre's (figura 7.8b).

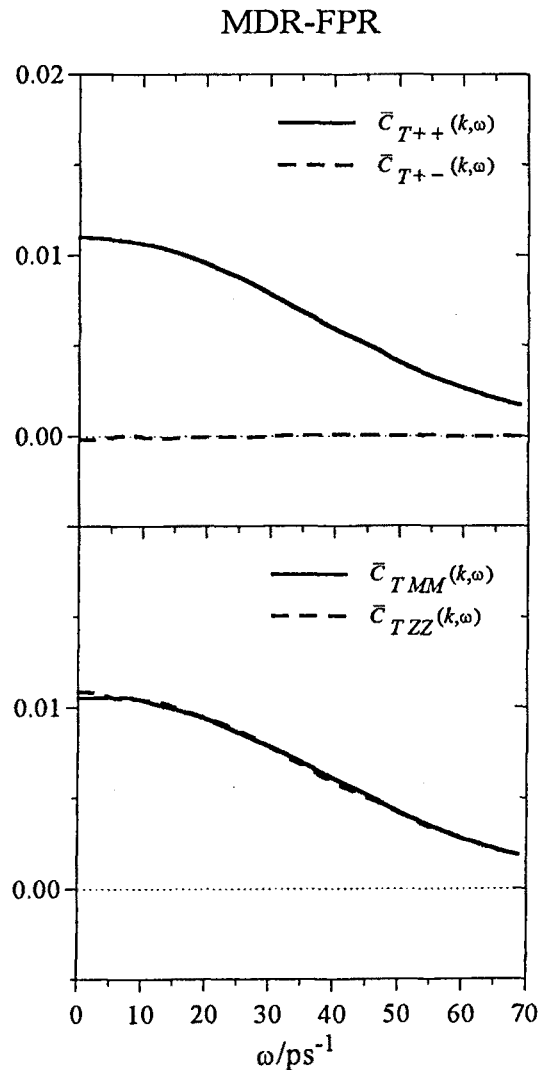


Fig. 7.8: Espectres de les funcions de correlació entre corrents transversals de partícules normalitzats (gràfica superior) i espectres de les funcions de correlació entre corrents transversals de massa i càrrega normalitzats (gràfica inferior), per al KCl a 1173 K en el MDR-FPR amb  $k = 5.82 \text{ \AA}^{-1}$

A la figura 7.9 mostrem  $\bar{C}_{TMM}(k, \omega)$  a la gràfica superior, i  $\bar{C}_{TZZ}(k, \omega)$  a la inferior, per a diferents nombres d'ona.

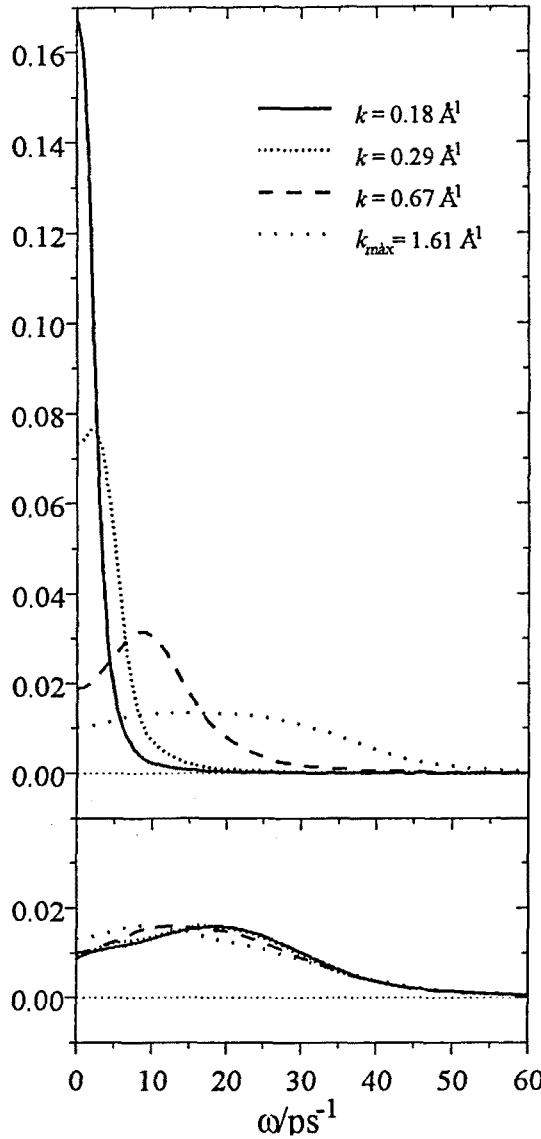


Fig. 7.9:  $\bar{C}_{TMM}(k, \omega)$  a la figura superior i  $\bar{C}_{TZZ}(k, \omega)$  a la figura inferior, per al KCl a 1173 K.

Com ja hem comentat,  $\bar{C}_{TMM}(k, \omega)$  presenta un mode oscil·latori a partir d'un nombre d'ona que designarem com  $k_{TA\text{mín}}$  (en el KCl a 1173 K  $k_{TA\text{mín}} = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ ). Aquest mode s'anomena transversal acústic (TA), i es produeix a una freqüència que designem com  $\omega_{TA}(k)$ . Això ens indica que a longituds d'ona i freqüències finites, el líquid pot suportar fluctuacions en el corrent transversal. En el KCl detectem el mode TA fins a  $k_{TA\text{màx}} = 4.6 \text{ \AA}^{-1}$ , la qual cosa indica que el KCl suporta ones de cisellament de longituds d'ona compreses entre  $\lambda_{TA\text{mín}}^* = k_{\text{màx}}/k_{TA\text{màx}} = 0.35$  i  $\lambda_{TA\text{màx}}^* = k_{\text{màx}}/k_{TA\text{mín}} = 8$  vegades l'espaiat entre capes d'ions de la mateixa espècie ( $d_{\text{iguals}} = 2\pi/k_{\text{màx}}$ ).

L'existència d'aquest mode s'explica qualitativament amb l'aproximació visco-elàstica. Mentre que en el límit hidrodinàmic l'esforç de cisellament origina un flux viscos, a longituds d'ona i freqüències finites el desplaçament de les partícules està influenciat per les interaccions entre elles a través d'una relació de tipus elàstic. Davant de pertorbacions d'aquest rang de longituds d'ona el líquid no té temps suficient per fluir i reacciona elàsticament de forma similar a com ho faria un sòlid. Tenint en compte els efectes viscosos i elàstics, el model visco-elàstic prediu l'existència d'un mode transversal que es propaga a longituds d'ona baixes. La freqüència i vector d'ona a partir dels quals apareix aquest mode vénen determinats per la relació entre viscositat i rigidesa. [Dixon, 1983c].

D'altra banda,  $\overline{C}_{TZZ}(k, \omega)$  s'observa per a valors de  $k < k_{TO\max} = 4.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Aquesta corba és molt ampla i el seu perfil canvia molt suaument a mesura que  $k$  augmenta. Per aquest motiu la determinació de la freqüència del màxim,  $\omega_{TO}(k)$ , sol ser bastant imprecisa. Aquest comportament és similar al que s'observa en els sòlids on la freqüència dels fonons transversals òptics és gairebé independent de  $k$  [Ciccotti *et al.* 1976; Adams *et al.* 1977].

A la figura 7.10 mostrem les corbes de dispersió transversals del KCl.

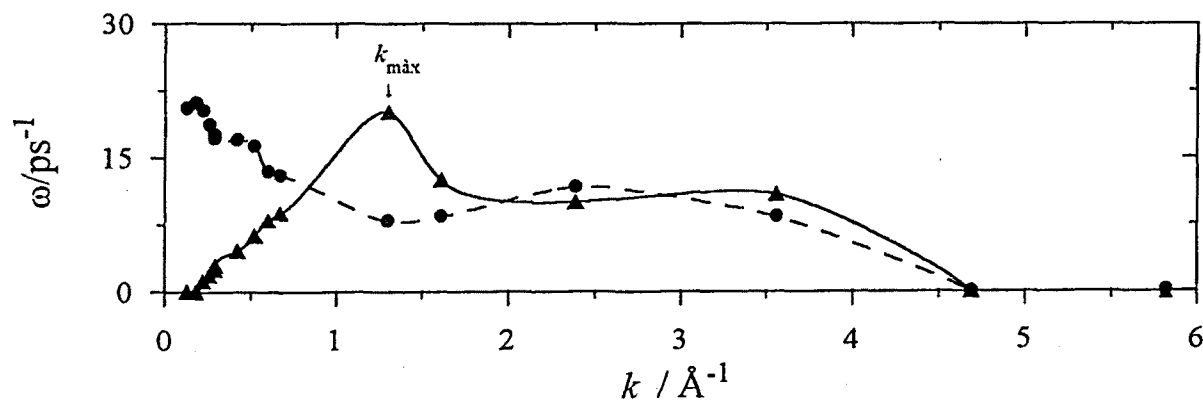


Fig. 7.10: Corbes de dispersió dels pics transversal acústic  $\omega_{TA}(k)$  (triangles) i transversal òptic  $\omega_{TO}(k)$  (cercles), per al KCl a 1173 K.

Per a  $k < k_{\max}$  la relació de dispersió de  $\omega_{TA}(k)$  és positiva i la de  $\omega_{TO}(k)$  negativa. En aquesta regió les corbes s'assemblen de nou a les branques transversals acústica i òptica dels fonons del sòlid cristal·lí. Al voltant de  $k_{\max}$   $\omega_{TA}(k)$  presenta un màxim i  $\omega_{TO}(k)$  un mínim, i per a  $k > k_{\max}$  les freqüències dels dos pics es van apropant progressivament fins, com prediu l'equació 7.14, fer-se zero.

L'efecte que té la introducció de la polarització sobre  $C_{TMM}(k, \omega)$  i  $C_{TZZ}(k, \omega)$  és relativament petit. La polarització comporta un increment del valor inicial de  $C_{TMM}(k, \omega)$  [Dixon, 1983c], mentre que gairebé no es perceben diferències en  $C_{TZZ}(k, \omega)$  [Jacucci, 1976; Dixon, 1983c].

## 7.2 Modes longitudinals en el RbCl, CuCl i CuI

A la figura 7.11 presentem els resultats que hem obtingut en les simulacions MD per al RbCl, CuCl i CuI, en la regió dinàmica que hem identificat com HDR-MDR.

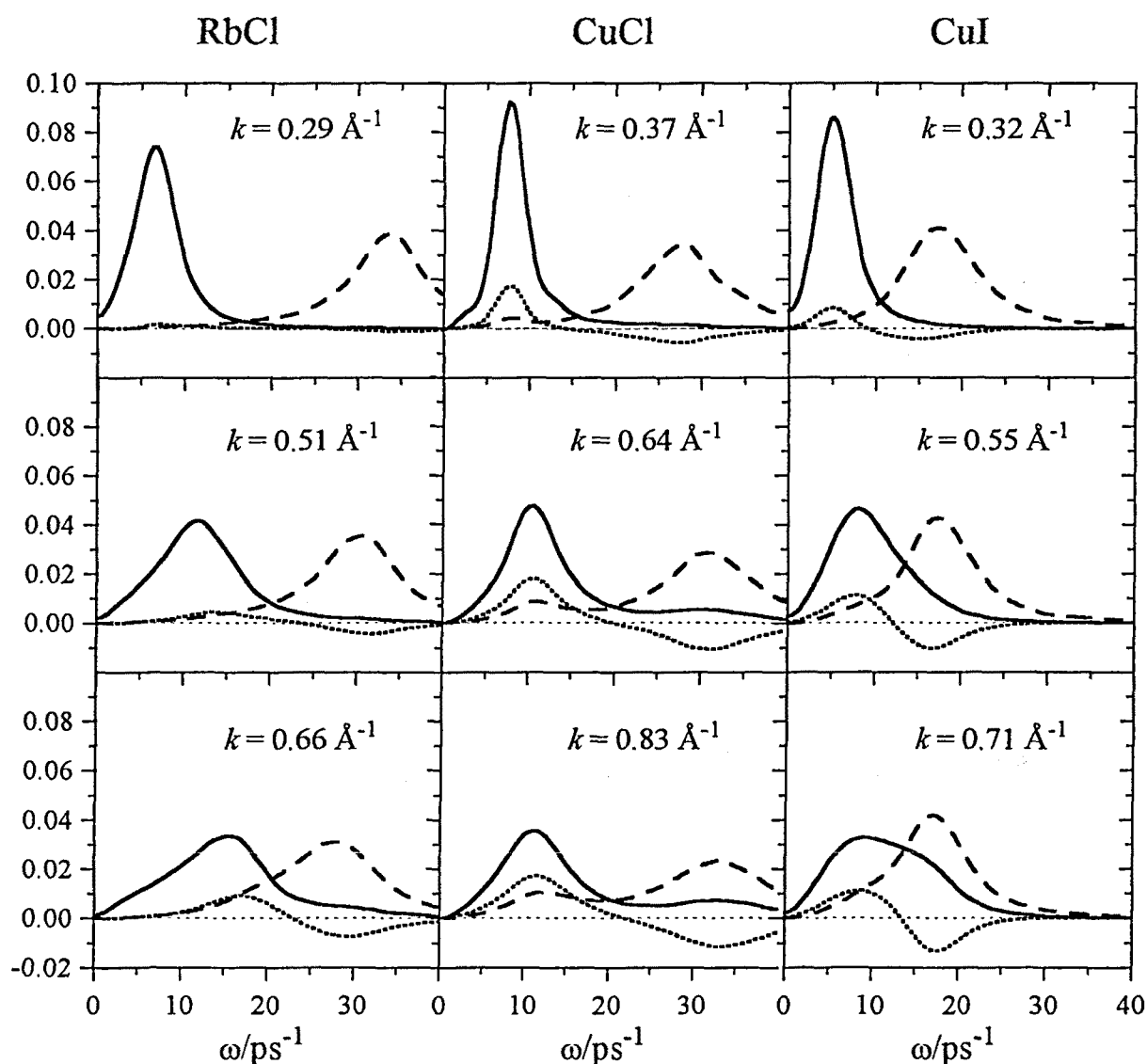


Fig. 7.11:  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega)$  (línia contínua),  $\bar{C}_{LMZ}(k, \omega)$  (línia de punts),  $\bar{C}_{LZZ}(k, \omega)$  (línia discontinua) obtinguts a les simulacions de dinàmica molecular per al RbCl a 1023 K (primera columna), CuCl a 773 K (segona columna) i CuI a 938 K (tercera columna). Els nombres d'ona són els indicats a la figura i es troben en el HDR-MDR.



En les sals foses estudiades hem vist que  $C_{L++}(k, \omega)$ ,  $C_{L--}(k, \omega)$  i  $C_{L+-}(k, \omega)$  tenen un primer pic a la mateixa freqüència, la qual coincideix amb la del pic de  $C_{LMM}(k, \omega)$ . Així mateix la posició del segon màxim de  $C_{L++}(k, \omega)$ ,  $C_{L--}(k, \omega)$  i del mínim de  $C_{L+-}(k, \omega)$  coincideix amb la posició del pic de  $C_{LZZ}(k, \omega)$ .

En tots tres sistemes, i especialment en el CuCl i el CuI, observem que, malgrat que per al nombre d'ona més petit el pic de  $C_{LMM}(k, \omega)$  és més afilat que el de  $C_{LZZ}(k, \omega)$ , a mesura que  $k$  augmenta aquest s'eixampla més ràpidament, com passa en el KCl.

En el RbCl a  $k = 0.29 \text{ \AA}^{-1}$  les correlacions creuades MZ són negligibles i a mesura que augmenta el nombre d'ona es fan més importants. En el CuCl i CuI aquestes correlacions ja s'observen fins i tot al  $k$  més petit. En aquest sentit, en el CuCl s'observa que  $C_{LZZ}(k, \omega)$  presenta un petit màxim a la freqüència  $\omega_{LA}(k)$ , que creix quan  $k$  augmenta. A més a més, per a  $k = 0.64$  i  $0.83 \text{ \AA}^{-1}$  es veu que  $C_{LMM}(k, \omega)$  també presenta un petit màxim a  $\omega_{LO}(k)$ . Això posa de relleu que en aquest sistema les correlacions en el corrent de càrregues estan fortament influenciades per les de massa, i viceversa.

A les corbes de dispersió  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  de la figura 7.12 s'aprecia que en el límit HDR,  $\omega_{LO}(k \rightarrow 0)$  és més gran en els halurs alcalins que en el CuCl i el CuI. Com ja hem comentat en el capítol 6, això està relacionat amb el fet que la freqüència de plasma del CuCl i del CuI és inferior a la dels halurs alcalins.

En el HDR-MDR la dispersió del mode LA és positiva per a les tres sals, i  $\omega_{LA}(k)$  presenta un màxim situat al voltant de  $k \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Aquest màxim es produeix entorn dels nombres d'ona en que el factor d'estructura estàtic comença a pujar de valors petits al primer pic, és a dir a la regió on es produeix el canvi del HDR-MDR al MDR pròpiament dit.

Per altra banda, la dispersió inicial del mode LO és negativa en el RbCl, gairebé no es dispersa en el CuI i positiva en el CuCl. També podem subratllar que en el CuCl  $\omega_{LO}(k)$  presenta un màxim al voltant de  $k \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ , a partir del qual decau bruscament. De nou el pas del HDR-MDR al MDR es tradueix en un canvi de comportament de la corba de dispersió. En general, al llarg d'aquest treball hem observat, i seguirem veient, que el CuCl és la sal que presenta un comportament més singular. La causa podria ser que en el CuCl els ions grans són alhora els més lleugers. En canvi, en el CuI, on els ions grans són els pesants, el comportament de  $\omega_{LO}(k)$  és

molt més suau.

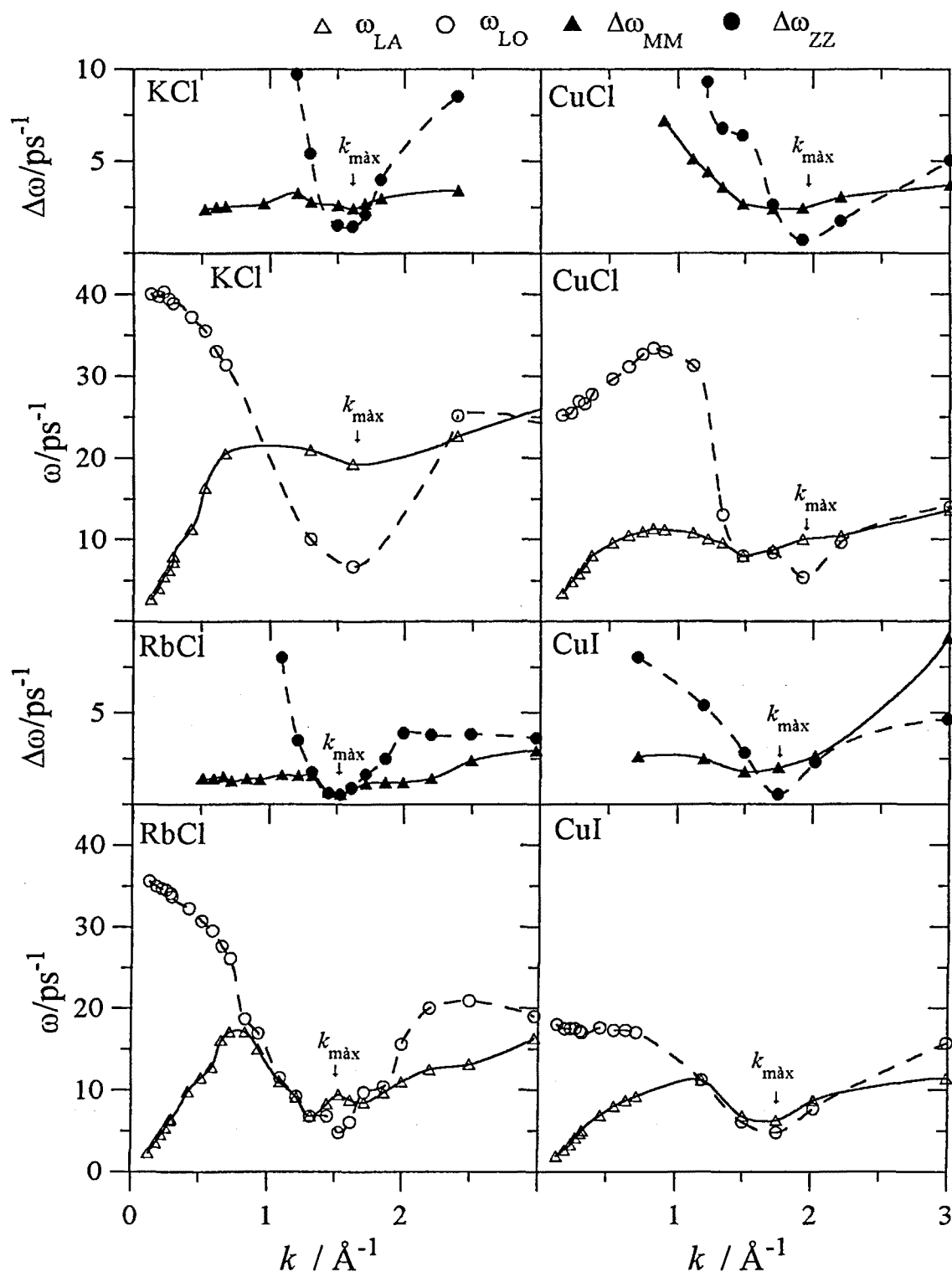


Fig. 7.12 : Comparació de les corbes de dispersió dels modes longitudinal acústic  $\omega_{LA}(k)$  (triangles buits) i longitudinal òptic  $\omega_{LO}(k)$  (cercles buits) amb l'amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics MM i ZZ,  $\Delta\omega_{MM}(k)$  (triangles plens) i  $\Delta\omega_{ZZ}(k)$  (cercles plens), per al KCl a 1173 K, RbCl a 1023 K, CuCl a 773 K i CuI a 938 K.

L'evolució de  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  en el HDR-MDR és la mateixa que s'ha descrit en el capítol 6

per als modes acústic i òptic, i reflecteix que en aquesta regió  $\omega_{LA} \approx \omega_A$  i  $\omega_{LO} \approx \omega_O$ , com hem vist a la figura 7.2.

En el MDR és interessant comparar la dispersió dels modes LA i LO amb la variació de l'amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics MM i ZZ,  $\Delta\omega_{MM}(k)$  i  $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ , que ja hem estudiat en el capítol 6, i adonar-se que el comportament qualitatiu d'aquestes corbes és molt similar (veure figura 7.12). Igual que  $\Delta\omega_{MM}(k)$  i  $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ , les corbes de dispersió  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  tenen un mínim prop de  $k_{\max}$ , on la freqüència  $\omega_{LO}$  arriba a ser inferior a  $\omega_{LA}$ . Com ja hem dit anteriorment, aquest mínim, al voltant de  $k_{\max}$ , reflecteix que l'increment del temps de relaxació de les fluctuacions en la densitat de massa i de càrrega es tradueix en una baixada de la freqüència d'oscil·lació dels corresponents corrents longitudinals.

Quan es comparen les corbes de dispersió  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  del KCl i el RbCl s'observa que, mentre que en el KCl el mínim de la corba  $\omega_{LA}(k)$  a  $k_{\max}$  és molt suau, en el RbCl el mínim és molt pronunciat, i la seva fondària és comparable a la del mínim de  $\omega_{LO}(k)$ . Això mateix es veu a les corbes  $\Delta\omega_{MM}(k)$  i  $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ . Pensem que aquest és un efecte atribuïble principalment a la diferència de masses entre les dues espècies iòniques. Aquesta diferència també està present en el CuCl i CuI, on la fondària del mínim de  $\omega_{LA}(k)$  és comparable amb la de  $\omega_{LO}(k)$ .

D'altra banda, també hem estudiat l'alçada dels pics de  $C_{LMM}(k, \omega)$  i  $C_{LZZ}(k, \omega)$ , això és,  $C_{LMM}(k, \omega_{LA}(k))$  i  $C_{LZZ}(k, \omega_{LO}(k))$ , que són proporcionals al quadrat de l'amplitud d'oscil·lació dels modes LA i LO de  $j_{LM}(k, t)$  i  $j_{LZ}(k, t)$ , respectivament. Aquestes amplituds les indicarem com a  $|j_{LM}(k, \omega_{LA}(k))|$  i  $|j_{LZ}(k, \omega_{LO}(k))|$ . A més a més, també hem estudiat les amplituds  $|j_{L+}(k, \omega)|$  i  $|j_{L-}(k, \omega)|$  per a  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$ , a partir de l'alçada dels pics de  $C_{L++}(k, \omega)$  i  $C_{L--}(k, \omega)$  que corresponen a aquestes dues freqüències. L'alçada d'aquests pics la mostrem a la figura 7.13.

De fet, per a ser exactes, hem de matitzar que a la primera filera de gràfiques de la figura 7.13 mostrem  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega_{LA}(k)) = C_{LMM}(k, \omega_{LA}(k)) / (k_B T \bar{m})$  on  $\bar{m} = (m_+ + m_-)/2$ . En aquestes gràfiques també hem inclòs  $C_{La\alpha}(k, \omega_{LA}(k)) / (k_B T \bar{m})$ , amb  $\alpha = \{+, -\}$ , multiplicades per  $\bar{m}^2$  per ajustar-les a una escala comparable a  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega_{LA}(k))$ . A la tercera filera de gràfiques mostrem  $\bar{C}_{LZZ}(k, \omega_{LA}(k)) = m_+ m_- C_{LZZ}(k, \omega_{LO}(k)) / (k_B T \bar{m})$  juntament amb  $m_+ m_- C_{La\alpha}(k, \omega_{LO}(k)) / (k_B T \bar{m})$  multiplicades per  $\bar{m}^2$ . A més a més, a la filera de gràfiques central també hem adjuntat les corbes de dispersió  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$ .

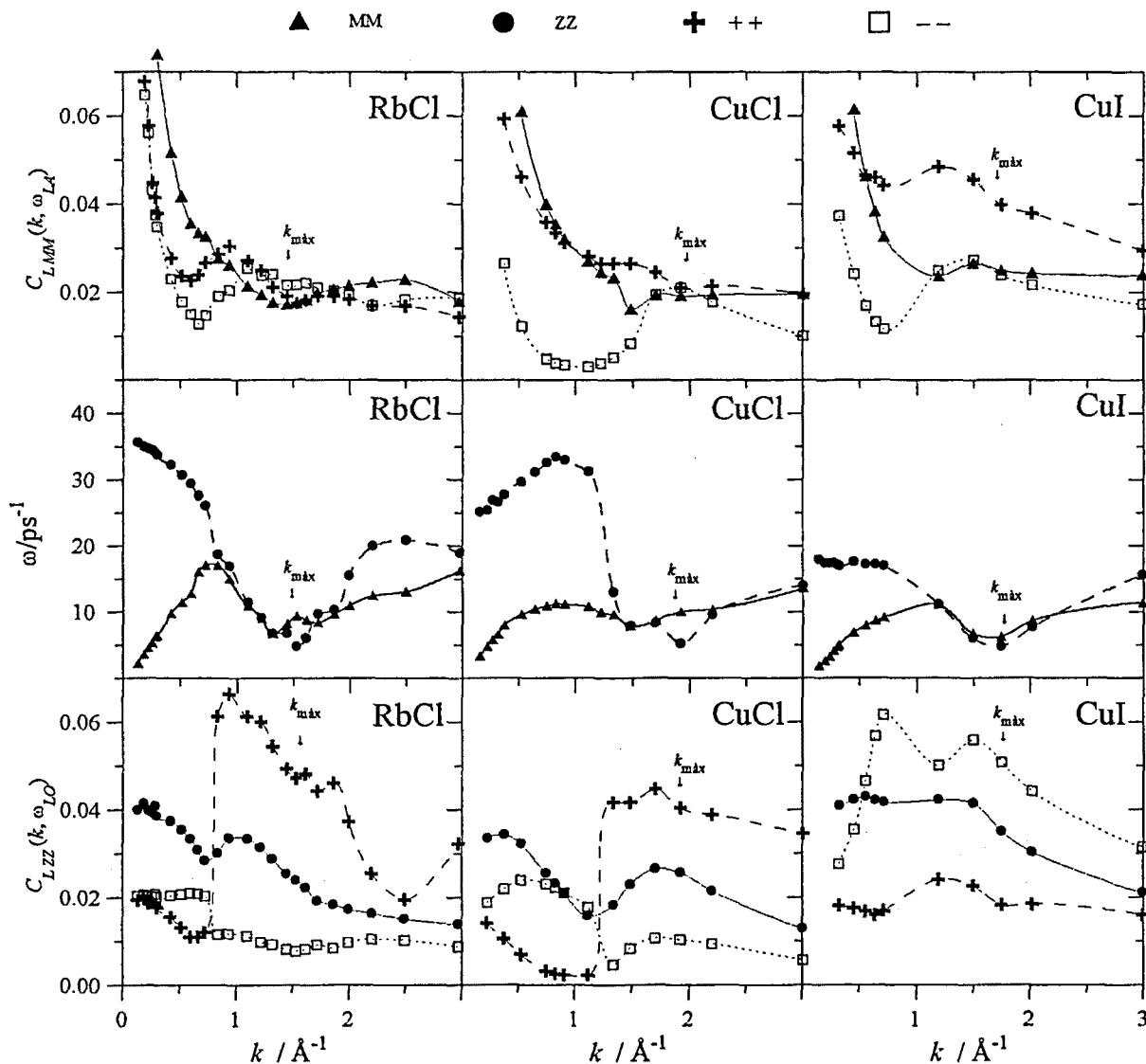


Fig. 7.13: A la filera de gràfiques superior,  $\bar{C}_{LMM}(k, \omega_{LA}(k))$  (triangles),  $\bar{m} C_{L++}(k, \omega_{LA}(k))/(k_B T)$  (creus) i  $\bar{m} C_{L--}(k, \omega_{LA}(k))/(k_B T)$  (quadres). A la filera del mig, corbes de dispersió dels modes  $\omega_{LA}(k)$  (triangles) i  $\omega_{LO}(k)$  (cercles). A la filera de gràfiques inferior,  $\bar{C}_{LZZ}(k, \omega_{LO}(k))$  (cercles),  $\bar{m} m_+ m_- C_{L++}(k, \omega_{LO}(k))/(k_B T)$  (creus) i  $\bar{m} m_+ m_- C_{L--}(k, \omega_{LO}(k))/(k_B T)$  (quadres).

En referència als modes  $LA$ , a mesura que ens apropem al límit hidrodinàmic, en el RbCl  $|j_{L+}(k, \omega_{LA}(k))|$  i  $|j_{L-}(k, \omega_{LA}(k))|$  tendeixen a igualar-se, si bé a nombres d'ona més grans l'amplitud dels ions pesants és més important. En canvi, en el CuCl i CuI l'amplitud d'oscil·lació que correspon als ions petits sempre és més important que la dels ions grans,  $|j_{L+}(k, \omega_{LA}(k))| > |j_{L-}(k, \omega_{LA}(k))|$ . És a dir, en el HDR-MDR, l'amplitud d'oscil·lació de freqüència  $\omega_{LA}(k)$  dels ions més difusius és més gran, mentre que quan els ions tenen difusivitat semblant, la dels ions més pesants és més gran.

En les tres sals s'aprecia de nou un canvi de comportament al passar del HDR-MDR al MDR. Entre  $0.8$  i  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$  (dependent del sistema)  $|j_{L+}(k, \omega_{LA}(k))|$  i  $|j_{L-}(k, \omega_{LA}(k))|$  presenten un petit

mínim (en el CuCl  $|j_{L+}(k, \omega_{LA}(k))|$  té pròpiament un *shoulder*). En canvi, a  $k_{\max}$  no observem cap canvi de comportament.

Pel que fa als modes *LO*, a mesura que ens apropem al règim hidrodinàmic  $|j_{L+}(k, \omega_{LO}(k))|$  i  $|j_{L-}(k, \omega_{LO}(k))|$  tendeixen a igualar-se en les tres sals. En el RbCl (sal en què la mida dels ions és semblant) per a  $k < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  l'amplitud d'oscil·lació dels ions lleugers és més gran que la dels pesants,  $|j_{L-}(k, \omega_{LO}(k))| > |j_{L+}(k, \omega_{LO}(k))|$ , mentre que per a  $k > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  aquest comportament s'inverteix i passa a ser més important l'amplitud d'oscil·lació dels pesants. En el CuCl per a  $k < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  l'amplitud corresponent als ions grans és superior a la dels petits,  $|j_{L-}(k, \omega_{LO}(k))| > |j_{L+}(k, \omega_{LO}(k))|$ , i per a  $k > 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  és més important la dels ions pesants,  $|j_{L+}(k, \omega_{LO}(k))| > |j_{L-}(k, \omega_{LO}(k))|$ . En el CuI observem que l'amplitud d'oscil·lació dels ions grans i pesants és sempre superior a la dels lleugers i petits,  $|j_{L-}(k, \omega_{LO}(k))| > |j_{L+}(k, \omega_{LO}(k))|$ , i també veiem que a  $k \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$   $|j_{L-}(k, \omega_{LO}(k))|$  presenta un mínim i  $|j_{L+}(k, \omega_{LO}(k))|$  un màxim. Aquestes observacions posen de relleu de nou que en les tres sals es produeix un canvi de comportament al passar del HDR-MDR al MDR. En el CuCl (sal en què els ions pesants són els petits) es posa clarament de manifest que, pel que fa al mode LO, en el HDR-MDR predominen els efectes de la mida dels ions, mentre que en el MDR predominen els de la massa. És a dir, en el HDR-MDR, l'amplitud d'oscil·lació de freqüència  $\omega_{LO}(k)$  dels ions menys difusius és més gran, mentre que en el MDR l'amplitud d'oscil·lació dels ions més pesants és més important.

### 7.3 Modes transversals en el RbCl, CuCl i CuI

A la figura 7.14 mostrem els espectres de les correlacions entre corrents transversals en el HDR-MDR.

A les tres sals observem que per a la  $k$  més petita  $\overline{C}_{TMM}(k, \omega)$  decau monòtonament, però per al següent nombre d'ona ja es detecta el mode TA, la freqüència del qual augmenta amb  $k$ .

En tots els casos estudiats, el màxim de  $\overline{C}_{TZZ}(k, \omega)$  és molt ample i el perfil d'aquesta funció canvia poc amb el nombre d'ona. Per això la precisió que tenim a l'hora de determinar la posició del pic TO no és com la del TA.

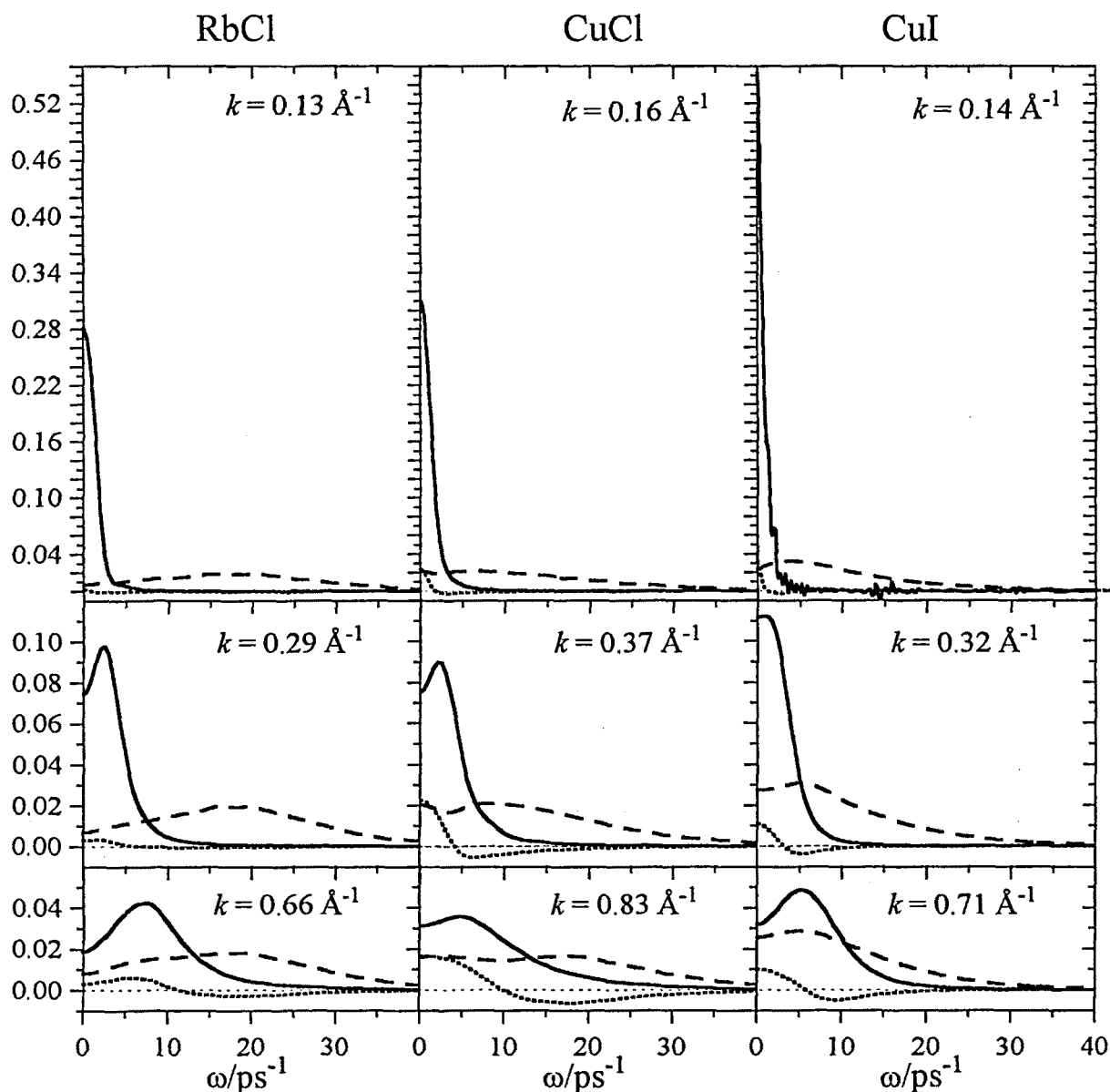


Fig. 7.14:  $\bar{C}_{TMM}(k, \omega)$  (línia contínua),  $\bar{C}_{TMZ}(k, \omega)$  (línia de punts),  $\bar{C}_{TZZ}(k, \omega)$  (línia discontinua) obtinguts a les simulacions de dinàmica molecular, pel RbCl a 1023 K (primera columna), CuCl a 773 K (segona columna) i CuI a 938 K (tercera columna). Els nombres d'ona són els indicats a la figura i es troben en el HDR-MDR.

En el RbCl les correlacions creuades MZ són molt petites, tot i que comencen a ser importants a partir de  $k = 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ . En canvi, en el CuCl i el CuI les correlacions MZ són considerables fins i tot a la  $k$  més baixa a la qual hem accedit. En el cas del CuCl són especialment importants i el seu valor inicial coincideix amb el de  $\bar{C}_{TZZ}$ . En aquest sistema és remarcable que per a  $k = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$   $\bar{C}_{TZZ}$  presenta un màxim a  $\omega = 0$  que coincideix amb el màxim de la correlació creuada.

Un detall que mereix atenció és que en el CuCl i CuI, a diferència dels halurs alcalins, la posició dels màxims de  $C_{T++}(k, \omega)$  i  $C_{T--}(k, \omega)$  no coincideix amb la del mode TA, tot i que no estan

prou separats per originar dos pics a  $C_{TMM}(k, \omega)$  (veure figura 7.15). En ambdues sals s'observa que la freqüència de vibració transversal dels anions és més elevada que la dels cations. Aquest comportament ja havia estat anteriorment descrit en el  $\alpha$ -AgI [Kaneko i Ueda, 1989].

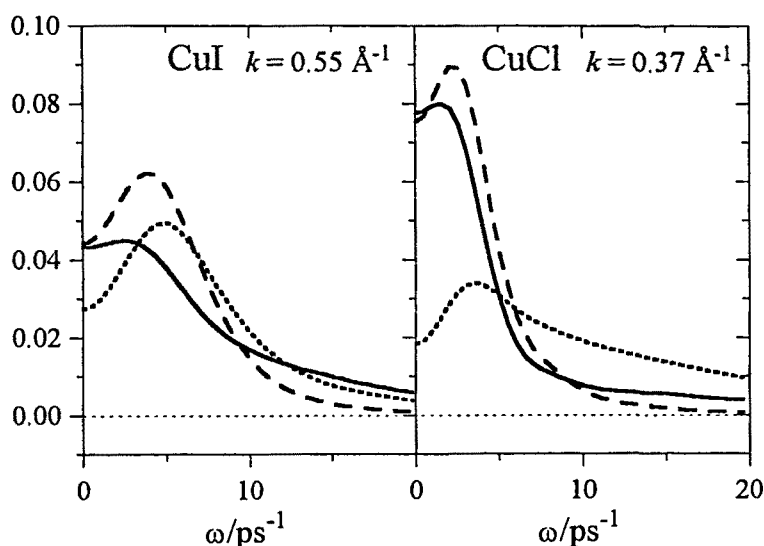


Fig. 7.15:  $\bar{C}_{TMM}(k, \omega)$  (línia discontinua),  $\bar{C}_{T+-}(k, \omega)$  (línia contínua),  $\bar{C}_{T--}(k, \omega)$  (línia de punts). Els nombres d'ona són els indicats a la figura i es troben en el HDR-MDR.

A la figura 7.16 mostrem les corbes de dispersió transversals. En totes elles s'observa la presència d'un mode transversal acústic que es comença a detectar al voltant de  $k_{TA\min} \approx 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  i que desapareix per a  $k_{TA\max} \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ . La corba  $\omega_{TA}(k)$  presenta un màxim molt suau a  $k_{\max}$ . Recordem que  $\omega_{LA}(k)$  presenta un mínim en aquest nombre d'ona.

Les corbes  $\omega_{TO}(k)$  del KCl i RbCl tenen un pendent inicial negatiu, la del CuCl positiu, i la del CuI zero. Aquesta és la mateixa tendència que l'observada a les corbes  $\omega_{LO}(k)$ . En el KCl, el RbCl i el CuI  $\omega_{TO}(k)$  presenta un mínim a  $k_{\max}$ , en canvi en el CuCl crida l'atenció el pronunciat pendent inicial positiu de  $\omega_{TO}(k)$  i el màxim molt alt que la corba presenta a  $k_{\max}$ . En el CuCl i el CuI la freqüència  $\omega_{TO}(k \rightarrow 0)$  és sensiblement més baixa que en el KCl i RbCl.

De forma anàloga al que hem observat en les corbes de dispersió dels modes longitudinals del KCl i el RbCl, ara també veiem que en el RbCl la influència de la diferència de masses dels ions en la corba de dispersió afecta la seva regió central, al voltant de  $k_{\max}$ . En aquesta zona la freqüència del mode TA es produeix a freqüències comparables amb les del mode TO i és inferior a la del KCl.

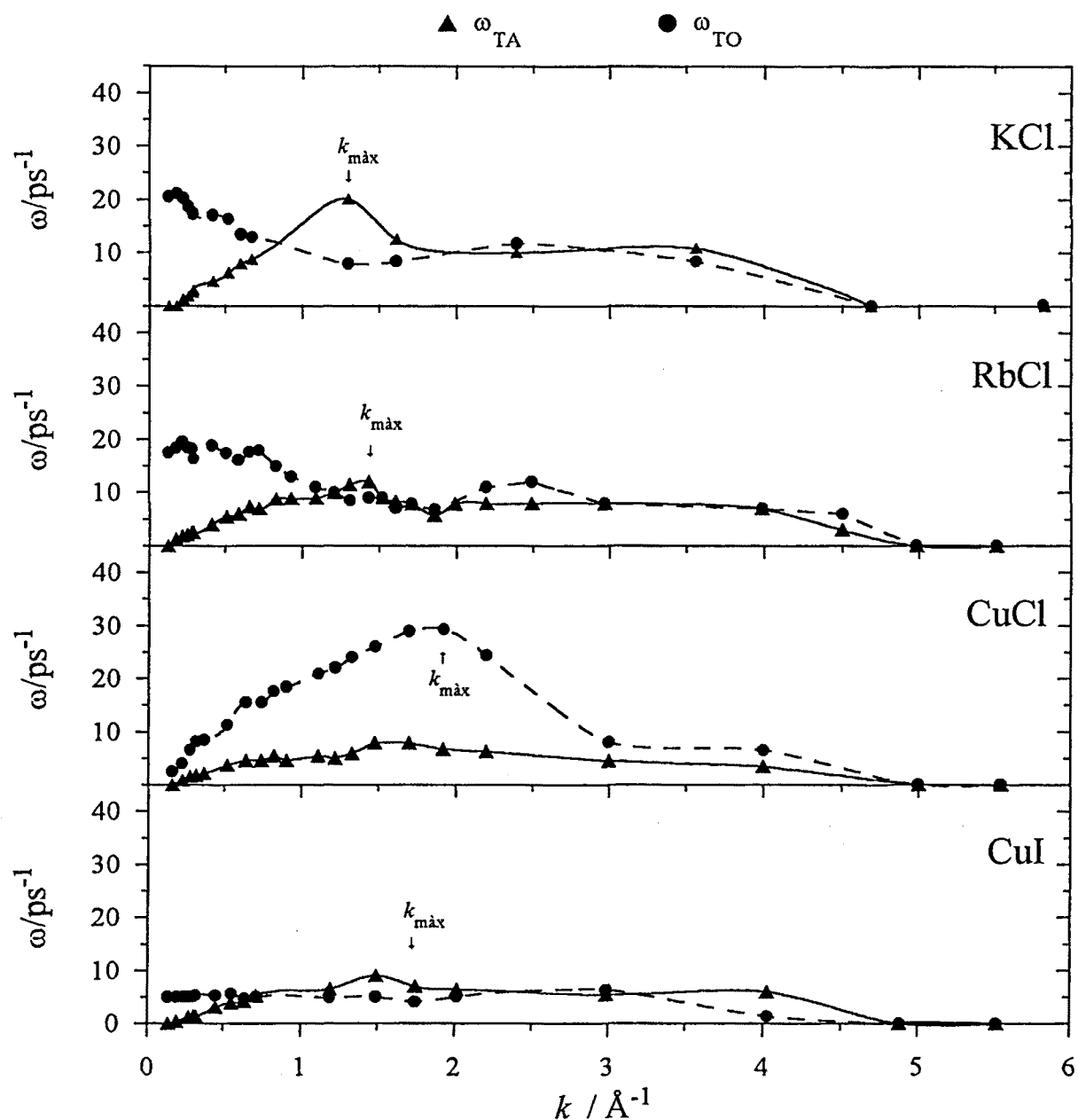


Fig. 7.16: Corbes de quasidispersió dels modes transversal acústic  $\omega_{TA}(k)$  (triangles) i transversal òptic  $\omega_{TO}(k)$  (cercles), per al KCl a 1173 K, RbCl a 1023 K, CuCl a 773 K i CuI a 938 K.

Abans d'acabar el capítol volem insistir en la idea que per a nombres d'ona per sota de  $k_{\text{m}\acute{a}\text{x}}$  les corbes de dispersió acústiques i òptiques, longitudinals i transversals són similars a les corbes de dispersió de fonons dels sòlids cristal·lins en la primera zona de Brillouin. En totes les sals estudiades, en aquest rang de nombres d'ona,  $\omega_{LA}(k) > \omega_{TA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k) > \omega_{TO}(k)$ . A més a més, en el límit hidrodinàmic comprovarem que satisfan la condició

$$\omega_{LO}^2(0) - \omega_{TO}^2(0) = \omega_p^2 \quad (7.15)$$

(on  $\omega_p$  és la freqüència de plasma) que també és comuna als cristalls iònics [Adams *et al.* 1977;



Tozzini i Tosi, 1995].

A la següent taula es comparen els valors de la freqüència de plasma obtinguts utilitzant l'expressió anterior amb els calculats amb l'expressió teòrica [March i Tosi, 1984]:

$$\omega_p^2_{\text{teòr.}} = \frac{(ze)^2}{\epsilon_0} \rho \frac{1}{2} \frac{m_+ + m_-}{m_+ m_-}$$

(7.16)

on  $z$  és la càrrega efectiva dels ions,  $e$  la càrrega de l'electró,  $\epsilon_0$  la permitivitat elèctrica en el buit,  $\rho$  la densitat d'ions i  $m$  la massa dels ions.

	KCl	RbCl	CuCl	CuI
$\omega_p^2 \quad (\cdot 10^{26} \text{ s}^{-2})$	1.2	7.5	4.1	2.4
$\omega_p^2_{\text{teòr.}} \quad (\cdot 10^{26} \text{ s}^{-2})$	1.1	7.7	4.2	2.1

**Taula 7.1:** Comparació del valor de la freqüència de plasma calculat a partir de les corbes de dispersió amb el predit per la teoria.

Podem veure que en les quatre sals la semblança entre el valor calculat i el predit per la teoria és acceptable.

una longitud d'ona  $\lambda = 2\pi/k$  en la direcció  $\vec{k}$  i una amplitud proporcional a  $f(\vec{k})$ . En les dues definicions es dona per entès que els límits d'integració són infinits.

Les funcions delta de Dirac en tres dimensions es defineixen com

$$\delta(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \exp(\mp i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad \text{i} \quad \delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \exp(\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k}, \quad (\text{B.41})$$

de manera que

$$F[1] = (2\pi)^3 \delta(\vec{k}) \quad \rightarrow \quad F^{-1}[\delta(\vec{k})] = \frac{1}{(2\pi)^3} \quad (\text{B.42})$$

$$\text{i} \quad F^{-1}[1] = \delta(\vec{r}) \quad \rightarrow \quad F[\delta(\vec{r})] = 1. \quad (\text{B.43})$$

Aleshores, la transformada de la suma d'una funció més una constant  $c \neq 0$  és

$$F[f(\vec{r}) + c] = f(\vec{k}) + c(2\pi)^3 \delta(\vec{k}). \quad (\text{B.44})$$

Si  $f(\vec{r})$  té simetria esfèrica,  $f(\vec{r}) = f(r)$ , la seva transformada només depèn del mòdul de  $\vec{k}$  i ve donada per

$$f(k) = \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr \quad (\text{si } f(\vec{r}) = f(r)), \quad (\text{B.45})$$

on s'han considerat coordenades polars i ja s'han fet les integrals de les coordenades angulars.

La correlació espacial entre dues funcions és

$$c_{fg}(\vec{r}) = \iiint f(\vec{R} + \vec{r}) g^*(\vec{R}) d\vec{R}, \quad (\text{B.46})$$

de manera que  $c_{gf}(\vec{r}) = c_{fg}^*(-\vec{r})$ . Aleshores, el teorema de les correlacions espacials és

$$c_{fg}(\vec{k}) = f(\vec{k}) g^*(\vec{k}), \quad (\text{B.47})$$

que en el cas d'una autocorrelació implica que

$$F\left[\iiint f(\vec{R} + \vec{r}) f^*(\vec{R}) d\vec{R}\right] = |f(\vec{k})|^2 \geq 0, \quad (\text{B.48})$$

i si les funcions són reals es pot escriure

En el cas de funcions de potència finita, però, s'acostumen a considerar les seves fluctuacions al voltant del seu valor mitjà, això és,

$$\delta f(t) = f(t) - \langle f \rangle, \quad (\text{B.34})$$

on el valor mitjà és

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt. \quad (\text{B.35})$$

Aleshores, la correlació entre dues funcions es pot escriure com

$$\chi_{fg}(t) = C_{fg}(t) + \langle f \rangle \langle g^* \rangle, \quad (\text{B.36})$$

on

$$C_{fg}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \delta f(t_0 + t) \delta g^*(t_0) dt_0 \quad (\text{B.37})$$

és la correlació entre les fluctuacions. Molt sovint, per a intervals de temps prou llargs, les fluctuacions estan completament descorrelacionades i  $C(t \rightarrow \infty) = 0$ , de manera que les funcions de correlació entre fluctuacions acostumen a ser d'energia finita i, per tant, la seva transformada existeix. Aleshores se satisfà la següent relació,

$$\chi_{fg}(\omega) = C_{fg}(\omega) + \langle f \rangle \langle g^* \rangle \delta(\omega). \quad (\text{B.38})$$

És a dir, excepte per  $\omega = 0$ , l'espectre de la correlació entre dues funcions i el de les seves fluctuacions coincideixen.

### B.3 Transformades de Fourier i correlacions espacials

La transformada de Fourier espacial d'una funció  $f(\vec{r})$  es pot definir com

$$f(\vec{k}) = F[f(\vec{r})] = \iiint f(\vec{r}) \exp(\mp i \vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{B.39})$$

de manera que la seva inversa és

$$f(\vec{r}) = F^{-1}[f(\vec{k})] = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint f(\vec{k}) \exp(\pm i \vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k} \quad (\text{B.40})$$

i, per tant, podem considerar  $f(\vec{r})$  com una superposició de funcions harmòniques planes amb

$$F\left[\int_{-\infty}^{\infty} f(t_0 + t)f^*(t)dt_0\right] = 2\pi |f(\omega)|^2 \geq 0, \quad (\text{B.26})$$

i que en el cas de funcions reals,  $f^*(t) = f(t)$ , com que se satisfà  $f^*(\omega) = f(-\omega)$ , també es pot escriure

$$F\left[\int_{-\infty}^{\infty} f(t_0 + t)g(t)dt_0\right] = 2\pi f(\omega)g(-\omega) \quad (\text{amb } f(t) \text{ i } g(t) \text{ reals}). \quad (\text{B.27})$$

Cal remarcar que la paraula espectre fa referència a la transformada d'una correlació, però no és correcte associar aquesta paraula a la transformada de qualsevol funció.

Tenint en compte la propietat de l'àrea i el teorema de les correlacions, és fàcil veure que la versió ampliada del teorema de Parseval,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)g^*(t)dt = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega)g^*(\omega)d\omega, \quad (\text{B.28})$$

és equivalent a dir que el valor de la correlació a l'origen és igual l'àrea tancada pel seu espectre,

$$c_{fg}(t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} c_{fg}(\omega)d\omega. \quad (\text{B.29})$$

La correlació entre dues funcions, tal com l'hem definit, acostuma a ser infinita quan ambdues funcions són de potència finita. Aleshores, la seva correlació es defineix com

$$\chi_{fg}(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t_0 + t)g^*(t_0)dt_0 \quad (\text{B.30})$$

i, d'acord amb el teorema de les correlacions, el seu espectre és

$$\chi_{fg}(\omega) = 2\pi \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} [f(\omega)]_T [g^*(\omega)]_T, \quad (\text{B.31})$$

de manera que també se satisfà el teorema de Parseval,

$$\chi_{fg}(t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{fg}(\omega)d\omega, \quad (\text{B.32})$$

i la desigualtat de Schwartz ara s'escriu

$$|\chi_{fg}(t)|^2 \leq \chi_{ff}(t=0)\chi_{gg}(t=0). \quad (\text{B.33})$$

Les funcions constants, o com les que acabem de definir, són exemples de funcions que malgrat no ser d'energia finita, gràcies a la definició de la delta de Dirac, tenen transformada de Fourier. De fet, aquestes funcions són de potència finita amb un valor quadràtic mitjà del seu mòdul igual a  $|c|^2$ . A més a més, la constant  $c$  és igual al valor mitjà de les funcions. Per tant, excepte per a  $\omega = 0$  la transformada d'aquestes funcions coincideix amb la de les seves variacions al voltant del valor mitjà.

## B.2 Correlacions temporals

La correlació entre dues funcions, una de les quals al menys és d'energia finita, és una funció que es defineix com

$$c_{fg}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t_0 + t) g^*(t_0) dt_0. \quad (\text{B.21})$$

S'ha de tenir en compte que la correlació entre dues funcions no és una operació commutativa. Si s'intercanvia l'ordre de les funcions, s'obté

$$c_{gf}(t) = c_{fg}^*(-t). \quad (\text{B.22})$$

La desigualtat de Schwartz estableix que

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} f(t) g^*(t) dt \right|^2 \leq \left[ \int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} |g(t)|^2 dt \right], \quad (\text{B.23})$$

la qual cosa implica que

$$|c_{fg}(t)|^2 \leq c_{ff}(t=0) c_{gg}(t=0). \quad (\text{B.24})$$

D'altra banda, el **teorema de les correlacions**, o de Wiener-Khintchine, estableix que la transformada d'una correlació, que anomenarem espectre d'una correlació, és

$$c_{fg}(\omega) = 2\pi f(\omega) g^*(\omega), \quad (\text{B.25})$$

la qual cosa implica que l'espectre d'una autocorrelació és una funció real i positiva proporcional a l'espectre de l'energia,

Hi ha funcions que no són d'energia finita, però que el valor quadràtic mitjà del seu mòdul és finit, això és,

$$\langle |f(t)|^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} |f(t)|^2 dt < \infty. \quad (\text{B.14})$$

Aquestes funcions s'anomenen **funcions de potència finita** perquè, des d'un punt de vista energètic, aquesta condició implica que la potència mitjana que travessa la unitat de superfície és finita. Aleshores, si es defineix l'**espectre de la potència** com

$$\langle |f(\omega)|^2 \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} |f_T(\omega)|^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} [f(\omega)]_T [f^*(\omega)]_T, \quad (\text{B.15})$$

on

$$[f(\omega)]_T = \frac{1}{2\pi} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \exp(\pm i\omega t) dt, \quad (\text{B.16})$$

el teorema de Parseval implica que

$$\langle |f(t)|^2 \rangle = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \langle |f(\omega)|^2 \rangle d\omega. \quad (\text{B.17})$$

Alternativament, es pot definir  $f_T(\omega)$  dividit per  $\sqrt{T}$  i l'espectre de la potència sense dividir per  $T$ . La definició d'espectre d'una funció, ja sigui el de l'energia o el de la potència, no és única. Sovint, i segons la definició de transformada que es consideri, inclou un factor  $2\pi$  o  $(2\pi)^{1/2}$  multiplicant o dividint.

A l'hora de treballar amb transformades de Fourier és pràctic tenir en compte les definicions de **delta de Dirac** següents,

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\pm i\omega t) dt \quad \text{i} \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\mp i\omega t) d\omega, \quad (\text{B.18})$$

de manera que

$$F[1] = \delta(\omega) \rightarrow F^{-1}[\delta(\omega)] = 1 \quad \text{i} \quad F^{-1}[1] = 2\pi\delta(t) \rightarrow F[\delta(t)] = \frac{1}{2\pi}. \quad (\text{B.19})$$

Aleshores, en el cas d'una funció que és la suma d'una funció d'energia finita (la qual cosa garanteix l'existència de la seva transformada) més una constant  $c \neq 0$ , la linealitat de la transformació de Fourier implica que

$$F[f(t) + c] = f(\omega) + c\delta(\omega) \quad (\text{B.20})$$

és la funció conjugada de  $f(\omega)$  que no s'ha de confondre amb la transformada de  $f^*(t)$ ,

$$F[f^*(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(t) \exp(\pm i\omega t) dt = \left( \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(\mp i\omega t) dt \right)^* = f^*(-\omega). \quad (\text{B.7})$$

El teorema de Parseval pressuposa que la integral de  $|f(t)|^2$  és finita. De fet, aquesta condició és suficient (però no necessària) per garantir que la transformada de Fourier i la seva inversa existeixen per a pràcticament tots els valors de  $t$  i  $\omega$ . Les funcions que satisfan

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt < \infty \quad (\text{B.8})$$

s'anomenen **funcions d'energia finita**. En particular, les funcions continues univaluades definides en un interval finit amb un nombre finit de màxims i mínims són d'energia finita. Cal remarcar que no totes les funcions amb transformada de Fourier tenen necessàriament un espectre, és a dir, no totes són d'energia finita. La funció delta de Dirac (que veurem més endavant) n'és un exemple.

Tenint en compte que la transformada de la derivada enèsima d'una funció,  $f^{(n)}(t) = d^n f(t)/dt^n$ , és

$$F[f^{(n)}(t)] = (\mp i\omega)^n f(\omega), \quad (\text{B.9})$$

a partir de la propietat de l'àrea es pot demostrar que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^n f(\omega) d\omega = (\pm i)^n f^{(n)}(t=0), \quad (\text{B.10})$$

on el membre de l'esquerra és el **moment d'ordre  $n$**  de la funció. En particular, el moment d'ordre zero coincideix amb el valor de la funció a l'instant inicial i l'indicarem mitjançant

$$f_0 = f(t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega. \quad (\text{B.11})$$

Aleshores, el desenvolupament de  $f(t)$  al voltant de l'origen temporal (sèrie Taylor, la de Maclaurin al voltant de 0) es pot escriure com

$$f(t) = f_0 \left\{ 1 - i\langle\omega^1\rangle t - \frac{1}{2!}\langle\omega^2\rangle t^2 + \frac{i}{3!}\langle\omega^3\rangle t^3 + \frac{1}{4!}\langle\omega^4\rangle t^4 + \dots + \frac{(-i)^n}{n!}\langle\omega^n\rangle t^n + \dots \right\} \quad (\text{B.12})$$

on

$$\langle\omega^n\rangle = \frac{1}{f_0} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n f(\omega) d\omega. \quad (\text{B.13})$$

## B.1 Transformades de Fourier temporals

La transformada de Fourier temporal d'una funció  $f(t)$  es pot definir com

$$f(\omega) = F[f(t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(\pm i\omega t) dt, \quad (\text{B.1})$$

de manera que la seva transformada inversa és

$$f(t) = F^{-1}[f(\omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \exp(\mp i\omega t) d\omega \quad (\text{B.2})$$

i, per tant, podem considerar  $f(t)$  com una superposició d'oscil·lacions harmòniques amb una freqüència angular  $\omega$  i una amplitud  $f(\omega)$ . Alternativament, el factor  $(1/2\pi)$  es pot incloure en la definició de la transformada inversa en comptes de la directa, o multiplicar per  $(2\pi)^{-1/2}$  en les dues definicions. L'única condició és que el producte dels dos factors sigui  $(2\pi)^{-1}$ .

A partir d'aquestes definicions és evident que

$$f'(t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega \quad \text{i} \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt = 2\pi f(\omega=0). \quad (\text{B.3})$$

Aquestes relacions s'anomenen **propietat de l'àrea** perquè indiquen que l'àrea tancada per una funció és proporcional al valor de la seva transformada a l'origen i que el seu valor a l'origen és proporcional a l'àrea tancada per la transformada.

Les àrees tancades per una funció i la seva transformada (o els seus valors inicials) no satisfan cap relació de proporcionalitat entre elles. En canvi, les àrees sota el quadrat dels mòduls satisfan el **teorema de Parseval**, això és,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} |f(\omega)|^2 d\omega. \quad (\text{B.4})$$

Atès que l'energia d'una ona plana que travessa la unitat d'àrea per unitat de temps en un cert instant és proporcional a la seva amplitud al quadrat, el membre de l'esquerra de la relació anterior es pot interpretar com tota l'energia d'una ona d'amplitud  $f(t)$  que travessa la unitat d'àrea en un cert punt. Per aquesta raó, s'anomena **espectre de l'energia** a la funció

$$|f(\omega)|^2 = f(\omega) f^*(\omega), \quad (\text{B.5})$$

on

$$f^*(\omega) = \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(\pm i\omega t) dt \right)^* = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f^*(t) \exp(\mp i\omega t) dt, \quad (\text{B.6})$$



## **Apèndix B**

### **Transformades de Fourier i correlacions**

La descripció dinàmica d'un sistema de partícules requereix treballar amb funcions dependents del temps,  $f(t)$ , de la posició,  $f(\vec{r})$ , o d'ambdues variables,  $f(\vec{r}, t)$ , de les seves correlacions i de les corresponents transformades de Fourier. A continuació presentem les definicions de transformada de Fourier i un resum d'algunes de les seves propietats més rellevants [Champe-  
ney, 1973].



## Abreviatures més usals

facv	Funció d'autocorrelació de velocitats
dqm	Desplaçament quadràtic mitjà
MD	Dinàmica molecular (de l'anglès <i>molecular dynamics</i> )
HDR	Regim hidrodinàmic (de l'anglès <i>hydrodynamic regime</i> )
MDR	Regim de dinàmica molecular (de l'anglès <i>molecular dynamics regime</i> )
FPR	Regim de partícula lliure (de l'anglès <i>free particle regime</i> )
AgX	AgCl i AgBr
CuX	Halurs de coure (CuCl, CuBr i CuI)
TlX	Halurs de tal·li (TlCl, TlBr, TlI)

$Y_{ab}$	Símbol genèric de les funcions $G_{ab}(r)$ , $S_{ab}(k)$ , $G_{ab}(r,t)$ , $F_{ab}(k,t)$ , $S_{ab}(k,\omega)$ o $C_{xab}(k,\#)$
$Y_a^s$	Contribució <i>self</i> a $Y_{aa}$
$Y_{ab}^d$	Contribució <i>distinct</i> a $Y_{ab}$ , $Y_{ab} = \delta_{\alpha\beta} Y_a^s + Y_{ab}^d$
$Y_{PQ}$	Funció $Y_{PQ} = \Sigma \Sigma (x_a x_b)^{1/2} p_a q_b Y_{ab}$ Factors d'estructura de Bathia-Thornton, $S_{PQ}(k)$ amb $(P \text{ o } Q) = \{N, Z\}$
$\bar{F}_{PQ}(k,t)$	Funció $F_{PQ}(k,t)$ normalitzada, $\bar{F}_{PQ}(k,t) = F_{PQ}(k,t) / \sqrt{S_{PP}(k) S_{QQ}(k)}$
$\bar{S}_{PQ}(k,\omega)$	Funció $S_{PQ}(k,\omega)$ normalitzada, $\bar{S}_{PQ}(k,\omega) = S_{PQ}(k,\omega) / \sqrt{S_{PP}(k) S_{QQ}(k)}$
$C_{PQ}^0$	Valor inicial de $C_{XPQ}(k,t)$ , $C_{PQ}^0 = C_{XPQ}(k,t=0) = k_B T \Sigma (x_a p_a q_a / m_a)$
$\bar{C}_{XPQ}(k,\#)$	Funció $C_{XPQ}(k,\#)$ normalitzada, $\bar{C}_{XPQ}(k,\#) = C_{xab}(k,\#) / \sqrt{C_{PP}^0 C_{QQ}^0}$
$\Delta\omega_a(k)$	Amplada a mitja alçada de $S_a^s(k,\omega)$
$\Delta_a(k)$	Coefficient d'autodifusió efectiu normalitzat $\Delta\omega_a(k) / (D_a^s k^2)$
$\Delta\omega_{aa}(k)$	Amplada a mitja alçada de $S_{aa}(k,\omega)$ , quan decau monòtonament
$\Delta\omega_{MM}(k)$	Amplada a mitja alçada de $S_{MM}(k,\omega)$ , quan decau monòtonament
$\Delta\omega_{ZZ}(k)$	Amplada a mitja alçada de $S_{ZZ}(k,\omega)$ , quan decau monòtonament
$\omega_A(k)$	Freqüència del mode acústic per al nombre d'ona $k$ , o corba de dispersió acústica
$\omega_O(k)$	Freqüència del mode òptic per al nombre d'ona $k$ , o corba de dispersió òptica
$\omega_{LA}(k)$	Freqüència del mode longitudinal acústic (LA) o corba de dispersió LA
$\omega_{LO}(k)$	Freqüència del mode longitudinal òptic (LO) o corba de dispersió LO
$\omega_{TA}(k)$	Freqüència del mode transversal acústic (TA) o corba de dispersió TA
$\omega_{TO}(k)$	Freqüència del mode transversal òptic (TO) o corba de dispersió TO
$d_{\text{iguals}}$	Distància entre capes d'ions iguals, $d_{\text{iguals}} = 2\pi/k_{\text{max}}$
$k_{B \text{ max}}$	Valor del nombre d'ona màxim al qual s'observa el pic de Brillouin a $S_{MM}(k,\omega)$
$k_{A \text{ max}}$	Valor del nombre d'ona màxim al qual s'observen modes acústics
$k_{P \text{ max}}$	Valor del nombre d'ona màxim al qual s'observa el pic 'plasmó' a $S_{ZZ}(k,\omega)$
$k_{O \text{ max}}$	Valor del nombre d'ona màxim al qual s'observen modes òptics
$k_{TA \text{ min}}$	Valor del nombre d'ona mínim a partir del qual s'observen modes TA
$k_{TA \text{ max}}$	Valor del nombre d'ona màxim al qual s'observen modes TA
$k_{TO \text{ max}}$	Valor del nombre d'ona màxim al qual s'observen modes TO
$\lambda^*$	Longitud d'ona en unitats de $d_{\text{iguals}}$ associada a una $k$ , $\lambda^* = k_{\text{max}}/k$

- $\vec{j}_z(t)$  Corrent de càrrega en l'instant  $t$ ,  $\vec{j}_z(t) = \sum z_a N_a \vec{u}_a(t)$
- $\Lambda_{zz}(t)$  Funció d'autocorrelació del corrent de càrrega,  $\Lambda_{zz}(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{j}_z(t) \cdot \vec{j}_z(0) \rangle / N$
- $C_{zz}(t)$  Funció  $\Lambda_{zz}(t)$  normalitzada,  $C_{zz}(t) = \Lambda_{zz}(t) / \Lambda_{zz}(0)$
- $\sigma$  Conductivitat iònica,  $D_a^* = \beta \rho e^2 \int_0^\infty \Lambda_{zz}(t) dt$
- $\sigma_{NE}$  Aproximació de Nernst-Einstein en sistemes binaris,  $\sigma_{NE} = \beta \rho e^2 (x_+ z_+^2 D_+^* + x_- z_-^2 D_-^*)$
- $\Delta$  Factor de la desviació de  $\sigma_{NE}$ ,  $\sigma = (1-\Delta) \sigma_{NE}$
- 
- $A(t)$  Variable dinàmica en l'instant  $t$
- $\langle A \rangle$  Mitjana estadística d'una variable dinàmica
- $\delta A(t)$  Fluctuacions de  $A(t)$  al voltant de la seva mitjana estadística,  $\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$
- $A(\vec{r}, t)$  Variable dinàmica espàcio-temporal (variable local instantània)
- $A(\vec{k}, t)$  Component de Fourier a l'espai recíproc de  $A(\vec{r}, t)$
- $\rho_a(\vec{r}, t)$  Densitat local instantània de partícules de l'espècie  $a$ ,  $\rho_a(\vec{r}, t) = \sum \delta[\vec{r} - \vec{r}_{ia}(t)]$
- $\rho_a(\vec{k}, t)$  Component de Fourier a l'espai recíproc de  $\rho_a(\vec{r}, t)$ ,  $\rho_a(\vec{k}, t) = \sum \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ia}(t)]$
- $\vec{j}_a(\vec{r}, t)$  Corrent de partícules de l'espècie  $a$ ,  $\vec{j}_a(\vec{r}, t) = \sum \vec{u}_{ia}(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_{ia}(t)]$
- $\vec{j}_a(\vec{k}, t)$  Component de Fourier a l'espai recíproc de  $\vec{j}_a(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{j}_a(\vec{k}, t) = \sum \vec{u}_{ia}(t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ia}(t)]$
- $\vec{j}_{La}(\vec{k}, t)$  Corrent longitudinal de partícules de l'espècie  $a$ ,  $\vec{j}_{La}(\vec{k}, t) = [\vec{j}_a(\vec{k}, t) \cdot \hat{k}] \hat{k}$  ( $\hat{k} = \vec{k} / k$ )
- $\vec{j}_{Ta}(\vec{k}, t)$  Corrent transversal de partícules de l'espècie  $a$ ,  $\vec{j}_{Ta}(\vec{k}, t) = \vec{j}_a(\vec{k}, t) - \vec{j}_{La}(\vec{k}, t)$
- $G_{ab}(r, t)$  Funció de van-Hove parcial,  $G_{ab}(\vec{r}, 0) = \langle \rho_a(\vec{r}, t) \rho_b(\vec{0}, 0) \rangle / (\rho \sqrt{x_a x_b})$
- $F_{ab}(k, t)$  Funció de *scattering* intermèdia parcial,  $F_{ab}(\vec{k}, t) = \langle \rho_a(\vec{k}, t) \rho_b(-\vec{k}, 0) \rangle / (N \sqrt{x_a x_b})$
- $\bar{F}_{ab}(k, t)$  Funció  $F_{ab}(k, t)$  normalitzada,  $\bar{F}_{ab}(k, t) = F_{ab}(k, t) / \sqrt{S_{aa}(k) S_{bb}(k)}$
- $S_{ab}(k, \omega)$  Factor d'estructura dinàmica parcial,  $S_{ab}(k, \omega) = (2\pi)^{-1} \int F_{ab}(k, t) \exp(i\omega t) dt$
- $\bar{S}_{ab}(k, \omega)$  Funció  $S_{ab}(k, \omega)$  normalitzada,  $\bar{S}_{ab}(k, \omega) = S_{ab}(k, \omega) / \sqrt{S_{aa}(k) S_{bb}(k)}$
- $C_{Lab}(k, t)$  Funció  $\langle \vec{j}_{La}(\vec{k}, t) \cdot \vec{j}_{Lb}(-\vec{k}, 0) \rangle / (N \sqrt{x_a x_b})$
- $C_{Tab}(k, t)$  Funció  $\frac{1}{2} \langle \vec{j}_{Ta}(\vec{k}, t) \cdot \vec{j}_{Tb}(-\vec{k}, 0) \rangle / (N \sqrt{x_a x_b})$
- $C_{Xab}(k, \omega)$  Transformada de Fourier temporal (o espectre) de  $C_{Xab}(k, \omega)$ , amb  $X = \{L, T\}$
- $\bar{C}_{Xab}(k, \#)$  Funció  $C_{Xab}(k, \#)$  normalitzada,  $\bar{C}_{Xab}(k, \#) = (\sqrt{x_a x_b} / k_B T) C_{Xab}(k, \#)$ , amb  $\# = \{t, \omega\}$

$m_a$	Massa d'una partícula de l'espècie $a$
$z_a$	Càrrega elèctrica d'una partícula de l'espècie $a$ en unitats de $e$
$p_a, q_a$	Propietat comuna a les partícules de l'espècie $a$ (com $m_a$ o $z_a$ )
$P, Q$	Propietat extensiva, $P = \sum N_a p_a$
$\bar{p}$	$P$ mitjana per partícula, $\bar{p} = P / N = \sum x_a p_a$
$p^2$	$P$ quadràtica mitjana per partícula, $p^2 = \sum x_a p_a^2$
$\rho_P$	Densitat mitjana de $P$ , $\rho_P = P/V = \bar{p} \rho$
$\delta_{ab}$	Delta de Kronecker
$\delta(x)$	Delta de Dirac
$\rho_{ab}(r)$	Densitat mitjana de partícules de l'espècie $a$ a una distància $r$ d'una de l'espècie $b$
$g_{ab}(r)$	Funció de distribució radial, $g_{ab}(r) = \rho_{ab}(r)/\rho_a$
$h_{ab}(r)$	Funció de correlació de parelles, $h_{ab}(r) = g_{ab}(r) - 1$
$G_{ab}(r)$	Funció de correlació de densitats parcials, $G_{ab}(r) = \delta_{ab}\delta(r) + \sqrt{x_a x_b} \rho g_{ab}(r)$
$S_{ab}(k)$	Factor d'estructura estàtic parcial o d'Ashcroft-Langreth, $S_{ab}(k) = \delta_{ab} + \sqrt{x_a x_b} \int [g_{ab}(r) - 1] [\sin(kr)/kr] 4\pi r^2 dr$
$k_{\max}$	Valor de $k$ on es produeix el màxim principal de $S_{++}(k)$ i $S_{--}(k)$ , i el mínim de $S_{+-}(k)$
$\langle F_a^2 \rangle$	Força quadràtica mitjana que actua sobre una partícula de l'espècie $a$
$\Omega_a$	Freqüència d'Einstein, $\Omega_a^2 = \langle F_a^2 \rangle / (3k_B T m_a)$
$u_{0a}$	Velocitat tèrmica de les partícules de l'espècie $a$ , $u_{0a}^2 = k_B T / m_a = (\beta m_a)^{-1}$
$\Lambda_a^s(t)$	Funció d'autocorrelació de velocitats individuals o <i>self</i> , $\Lambda_a^s(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{u}_{ia}(t) \cdot \vec{u}_{ia}(0) \rangle$
$C_a^s(t)$	Funció $\Lambda_a^s(t)$ normalitzada, $C_a^s(t) = \Lambda_a^s(t) / \Lambda_a^s(0) = \Lambda_a^s(t) / u_{0a}^2$
$Q_a^s(t)$	Desplaçament quadràtic mitjà, $Q_a^s(t) = \frac{1}{3} \langle  \vec{r}_{ia}(t) - \vec{r}_{ia}(0) ^2 \rangle$
$D_a^s$	Coeficient d'autodifusió, $D_a^s = \int_0^\infty \Lambda_a^s(t) dt = \lim_{t \rightarrow \infty} [Q_a^s(t) / (2t)]$
$\Lambda_{ab}(t)$	Funció d'autocorrelació de la velocitat relativa entre els centres de masses de dues espècies, $\Lambda_{ab}(t) = x_a x_b \frac{1}{3} N \langle [\vec{u}_a(t) - \vec{u}_b(t)] \cdot [\vec{u}_a(0) - \vec{u}_b(0)] \rangle$ ( $\Lambda_{aa}(t) = 0$ )
$C_{ab}(t)$	Funció $\Lambda_{ab}(t)$ normalitzada, $C_{ab}(t) = \Lambda_{ab}(t) / \Lambda_{ab}(0)$
$\delta_{ab}(t)$	Contribució <i>distinct</i> a $C_{ab}(t)$

## Apèndix A

### Notació bàsica

$e$	Càrrega elèctrica fonamental
$k_B$	Constant de Boltzmann
$T$	Temperatura
$\beta$	Inversa de $T$ en l'escala d'energies, $\beta = 1/(k_B T)$
$\nu$	Nombre d'espècies d'un sistema
$a, b$	Subíndex associat a les diferents espècies de partícules (varia de 1 a $\nu$ )
$N_a$	Nombre de partícules de l'espècie $a$
$N$	Nombre total de partícules, $N = \sum N_a$
$x_a$	Fracció de partícules de l'espècie $a$ , $x_a = N_a/N$
$V$	Volum d'un sistema
$\rho$	Densitat mitjana (macroscòpica) de partícules, $\rho = N/V$
$\rho_a$	Densitat parcial mitjana de partícules de l'espècie $a$ , $\rho_a = N_a/V = x_a \rho$
$i_a, j_b$	Subíndex associat a les partícules de l'espècie $a$ o $b$ (varia de 1 a $N_a$ )
$i, j$	Subíndex associat a les partícules independentment de la seva l'espècie (va de 1 a $N$ )
$\vec{r}_i(t)$	Posició de la partícula $i$ en l'instant $t$
$\vec{u}_i(t)$	Velocitat de la partícula $i$ en l'instant $t$
$\vec{u}_a$	Velocitat del centre de masses de les partícules de l'espècie $a$ , $\vec{u}_a = \sum \vec{u}_{ia}/N_a$





**Apèndix**



## Perspectives

1. Ampliar l'estudi de les sals foses a les 2:1 i 3:1. En aquesta línia ja hem fet un primer estudi dels halurs de níquel, els resultats del qual hem publicat a l'article "Integral Equations Calculations and Computer Simulations of the Static Structure and Ionic Transport in Molten Nickel Halides" Tasseven, Ç.; Alcaraz, O.; Trullàs, J.; Silbert, M., 1998 *High Temperature Materials and Processes* 17, 165.
2. Començar a treballar amb models d'ió polaritzable.
3. Sistematitzar el càlcul i l'anàlisi de les funcions que descriuen les correlacions entre fluctuacions de densitat i de corrents.
4. Completar l'estudi de les fluctuacions de densitat i de corrents en els halurs de coure, amb el CuBr, sal en que les masses de les dues espècies iòniques són bastant similars.
5. Estudiar les contribucions *self* als corrents transversals. Actualment no tenim cap referència de treballs previs fets en aquest aspecte.



12.2. En el HDR-MDR el pendent de la corba de dispersió TA és positiu en tots els sistemes estudiats. El pendent de la TO és negatiu en el KCl i RbCl, nul en el CuI i positiu en el CuCl. Aquest comportament és el mateix que el de les corbes de dispersió LA i LO, respectivament.

12.3. En el MDR la corba de dispersió TA presenta un màxim prop de  $k_{\max}$ . La corba de dispersió TO en el KCl, RbCl presenta un mínim a  $k_{\max}$ , la del CuI és bastant plana, mentre que la del CuCl presenta un màxim molt pronunciat.

13. Una conclusió de caràcter general que traiem després d'estudiar les fluctuacions de densitat i de corrents és que de les quatre sals estudiades el CuCl és la que presenta un comportament més singular. La causa pensem que pot estar en el fet que en aquest sistema els ions grans són els lleugers.

11.3. En el MDR,  $\omega_{LA}(k)$  i  $\omega_{LO}(k)$  tenen un comportament anàleg al de  $\Delta\omega_{MM}(k)$  i  $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ , i també presenten un mínim a  $k_{\max}$ . Això indica que una relaxació més lenta de les fluctuacions de la densitat de massa i de càrrega amb una certa longitud d'ona equival a una freqüència d'oscil·lació més petita dels corresponents corrents longitudinals.

11.4. En el HDR-MDR, la component amb freqüència  $\omega_{LA}(k)$  del corrent longitudinal dels ions més difusius té una amplitud mitjana d'oscil·lació més alta que la dels ions amb una difusivitat menor.

11.5. En el HDR-MDR, la component amb la freqüència  $\omega_{LO}(k)$  del corrent longitudinal dels ions més difusius té una amplitud mitjana d'oscil·lació més petita que la dels ions amb una difusivitat menor. Si les difusivitats són semblants, l'amplitud més petita correspon als ions més pesants. En canvi, quan es passa al MDR, es produeix un canvi de comportament i l'amplitud més petita correspon als ions més lleugers independentment de la seva difusivitat. Això confirma que el HDR-MDR és un règim en què predominen els efectes difusius (que estan molt condicionats per la mida dels ions) i que en el MDR els efectes de la massa i de les interaccions inter-òniques entren en joc.

**12.** Hem estudiat els corrents transversals en els halurs de coure i hem comprovat que mostren les mateixes característiques principals que en els halurs alcalins:

- Els corrents transversals de massa suporten modes de vibració transversals acústics (TA) de longituds d'ona compreses entre  $\lambda_{TA \min}^* \approx 0.35$  i  $\lambda_{TA \max}^* \approx 8.5$ .
- Els corrents transversals de càrrega suporten modes de vibració transversals òptics (TO) de longituds d'ona superiors a  $\lambda_{TO \min}^* \approx 0.35$ .

L'anàlisi detallat de les correlacions entre corrents transversals en el KCl, RbCl, CuCl i CuI, però, mostra algunes característiques dignes de ressaltar.

12.1. En el CuCl i CuI, per a cada longitud d'ona del HDR-MDR, els corrents transversals de cations i d'anions tenen un mode oscil·latori amb freqüències lleugerament diferents, que no coincideixen amb la del mode TA. En ambdues sals la freqüència de vibració del corrent transversal d'anions és superior a la dels cations.

		KCl	RbCl	CuCl	CuI
$d_{\text{iguals}} = 2\pi/k_{\text{max}}$		3.9	4.2	3.3	3.7
Mode acústic	$\lambda_{\text{A min}}^*$	4	2.5	1.7	1.4
Mode òptic	$\lambda_{\text{O min}}^*$	1.2	1.2	1.3	1.1
Mode transversal acústic	$\lambda_{\text{TA min}}^*$	0.34	0.30	0.38	0.35
	$\lambda_{\text{TA max}}^*$	8.0	7.5	9.5	8.5
Mode transversal òptic	$\lambda_{\text{TO min}}^*$	0.34	0.30	0.38	0.35

Longituds d'ones característiques en unitats de la distància entre capes d'ions de la mateixa espècie ( $d_{\text{iguals}}$ ).  $\lambda_{\text{A min}}^*$  és la longitud d'ona mínima dels modes acústics,  $\lambda_{\text{O min}}^*$  és la mínima dels modes òptics,  $\lambda_{\text{TA min}}^*$  és la mínima dels TA,  $\lambda_{\text{TO min}}^*$  és la mínima dels TO, i  $\lambda_{\text{TA max}}^*$  és la màxima dels TA

11. Hem estudiat els corrents longitudinals en els halurs de coure i hem comprovat que, com en els halurs alcalins, els corrents longitudinals de massa i de càrrega suporten modes de vibració longitudinals acústics (LA) i longitudinals òptics (LO), respectivament, L'anàlisi detallat de les correlacions entre corrents longitudinals en el KCl, RbCl, CuCl i CuI, però, mostra algunes característiques dignes de ressaltar.

11.1. En les quatre sals foses estudiades hem vist que, per a cada longitud d'ona, els corrents longitudinals de cations i d'anions tenen un mode oscil·latori amb la mateixa freqüència, que coincideix amb la del mode LA. Així mateix, també tenen un altre mode oscil·latori amb la mateixa freqüència que el mode LO.

11.2. Quan es passa del HDR-MDR al MDR, en la zona en què  $S_{zz}(k)$  comencen a créixer cap al primer màxim (per a valors de  $k$  compresos entre 0.8 i 1.2 Å<sup>-1</sup>), les corbes de dispersió LA,  $\omega_{LA}(k)$ , presenten un màxim. En aquesta zona també s'observa un canvi de comportament brusc en la corba de dispersió LO,  $\omega_{LO}(k)$ , del CuCl.

10.2. Per a les quatre sals hem calculat la velocitat adiabàtica del so a partir del pendent inicial de la corba de dispersió dels modes acústics,  $\omega_A(k)$ , i hem obtingut valors lleugerament superiors (un 25%) als experimentals. En cap cas no hem observat l'efecte del *fast sound*.

10.3. El CuCl i el CuI suporten modes acústics amb longituds d'ona superiors a  $\lambda_{A\min}^* \approx 1.5$ , mentre que en el KCl i el RbCl aquest llindà es troba a  $\lambda_{A\min}^* \approx 3$ . A més a més, en el CuCl i el CuI es distingeix el pic de Brillouin fins a  $k_{B\max} \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda_{B\min}^* \approx 1.2$ ).

10.4. Les quatre sals suporten modes òptics amb longitud d'ona superiors a  $\lambda_{O\min}^* \approx 1.2$ .

10.5. En el límit hidrodinàmic la freqüència del mode òptic,  $\omega_O(k \rightarrow 0)$ , dels halurs de coure és inferior a la dels halurs alcalins, la qual cosa està relacionada amb el fet que hem considerat una càrrega efectiva inferior a la unitat fonamental de càrrega (o que la constant dielèctrica és superior a 1).

10.6. Els modes òptics tenen una relació de dispersió negativa en el KCl i RbCl, nul·la en el CuI, i positiva en el CuCl.

10.7. Les fluctuacions de la densitat de càrrega a  $k_{\max}$  (les més probables) es relaxen més lentament que les de massa.

10.8. En el MDR, en el CuCl i CuI les fluctuacions de la densitat de cations tenen una vida mitjana més baixa que les d'anions, mentre que en el KCl i el RbCl tenen la mateixa. Això indica que les fluctuacions de la densitat dels ions amb més difusivitat es relaxen més ràpid.



8.4. En conjunt, les gràfiques de  $D_a^s(k)$  il·lustren molt bé la diferència entre el comportament dels cations i els anions en el CuCl i el CuI. La dels anions s'assembla molt a la que s'observa en els líquids simples unicomponents prop del punt de fusió, mentre que la dels cations recorda la d'un gas dens, de manera que sembla que en aquestes sals coexisteixin dos sistemes barrejats, un a una densitat més alta que l'altre.

9. Hem comparat els factors d'estructura dinàmics *self* del CuCl amb dades d'experiments de *scattering* de neutrons. Els factors d'estructura dinàmics *self* experimentals semblen indicar que el coeficient d'autodifusió del  $\text{Cu}^+$  és sensiblement inferior a l'obtingut per Poignet *et al.* (1981) utilitzant la tècnica de la difusió de traces. Creiem que caldria repetir o tornar a interpretar les dades de l'experiment de *scattering*, o bé esperar a conèixer altres resultats experimentals del coeficient d'autodifusió del  $\text{Cu}^+$  en el CuCl.

10. Hem estudiat les fluctuacions de densitat local en els halurs de coure i hem comprovat que mostren les mateixes característiques principals que en els halurs alcalins:

- Prop del HDR les fluctuacions de densitat de massa i de càrrega suporten modes de vibració acústics i òptics, respectivament, de longituds d'ona superiors a  $\lambda_{A \min}^*$  i  $\lambda_{O \min}^*$  vegades la separació entre capes d'ions iguals ( $d_{\text{iguals}} = 2\pi/k_{\max}$ ).
- En el MDR, els modes acústics i òptics desapareixen (per a longituds d'ona inferiors a  $\lambda_{A \min}^*$  i  $\lambda_{O \min}^*$ ) i les fluctuacions de densitat de massa i de càrrega es relaxen amb processos de tipus difusiu. El temps de relaxació, inversament proporcional a l'amplada a mitja alçada dels corresponents factors d'estructura dinàmics,  $\Delta\omega_{MM}(k)$  i  $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ , s'alenteix prop de  $k_{\max}$  (*de Gennes narrowing*).

L'anàlisi detallat de les correlacions de densitat en el KCl, RbCl, CuCl i CuI, però, mostra algunes característiques dignes de ressaltar.

10.1 En les quatre sals foses estudiades hem vist que, per a cada longitud d'ona, les fluctuacions de la densitat de cations i anions tenen un mode oscil·latori amb la mateixa freqüència, que coincideix amb la del mode acústic. Així mateix, també tenen un altre mode oscil·latori amb la mateixa freqüència que el mode òptic.

## De les fluctuacions de densitat i corrents en sals 1:1 foses

6. Hem incorporat al programa MD els procediments per calcular les funcions de *scattering* intermèdies parcials i *self*, així com les funcions de correlació entre corrents parcials de partícules longitudinals i transversals. També hem implementat els programes d'anàlisi per calcular les corresponents correlacions entre fluctuacions de densitat, o corrents, de massa i de càrrega (MM, ZZ i MZ), així com tots els seus espectres.

7. Hem calculat totes aquestes funcions per a quatre sals 1:1 foses (KCl, RbCl, CuCl i CuI) considerant sistemes de 2744 ions per a vectors d'ona propers al règim hidrodinàmic (HDR), i de 216 ions per a vectors d'ona corresponents al règim de dinàmica molecular (MDR) o propers al de partícula lliure (FPR). Només per donar una idea del volum d'informació tractada direm que per a cada sal hem calculat aquestes funcions per a una vintena de nombres d'ona diferents, la qual cosa implica manipular de l'ordre d'un miler de funcions per a cada sal.

8. Per tal de fer una descripció espàcio-temporal del procés d'autodifusió en les quatre sals, hem calculat el coeficient d'autodifusió efectiu,  $D_a^s(k)$ , a partir de l'amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics *self*. Les conclusions que hem tret són les següents:

8.1.  $D_a^s(k)$  disminueix per a valors de  $k$  al voltant de  $k_{\max}$ , com ja s'havia observat en líquids simples unicomponents.

8.2. En el CuCl i CuI els cations (que són més petits que els anions) tendeixen al règim de partícula lliure per a valors de  $k$  inferiors als dels anions. Això posa de relleu, una vegada més, que en els halurs de coure els cations es mouen amb més facilitat entre els intersticis aniònics i, per tant, poden recórrer distàncies més grans.

8.3. Després del mínim a  $k_{\max}$ ,  $D_a^s(k)$  té un màxim quan la facv dels ions corresponents presenta *backscattering*. Com ja s'havia observat en líquids simples unicomponents, aquest màxim és més alt quan més pronunciat és el *backscattering*.

4.1. Quan més gran és la diferència de mides dels ions, els ions petits (els cations en tots els casos) tenen una estructura menys marcada, penetren més dins la primera capa de coordinació d'anions i  $d_+/d_-$  disminueix.

4.2. Quan més gran és la diferència de mides dels ions, la contribució dels ions veïns del mateix signe a la força quadràtica mitjana que actua sobre d'un ió gran (els anions) és més important.

4.3. La difusivitat dels ions petits és més alta que la dels grans. La diferència entre les dues difusivitats augmenta amb la diferència de mides.

5. Hem fet un estudi de la influència de la massa i la mida dels ions en la seva dinàmica individual a nivell microscòpic. Aquest estudi posa de manifest que:

- La diferència de mides afavoreix que les funcions d'autocorrelació de velocitats (facv) dels ions grans siguin oscil·latòries i tinguin un *backscattering* més pronunciat que les dels petits.
- La diferència de masses afavoreix que aquest comportament correspongui a les facv dels ions lleugers.

Per poder saber el comportament qualitatiu de les facv quan els ions grans són també els més pesats, hem trobat una regla molt senzilla. Si

$$m_{\text{petit}}/m_{\text{gran}} > d_{\text{petit}}/d_{\text{gran}}$$

la facv que oscil·la i té un *backscattering* més pronunciat correspon a la dels ions grans.

3. De l'anàlisi de les funcions de distribució radial obtingudes a les simulacions MD i dels seus nombres de coordinació podem concloure que:

- La possible transició cap a una fase superiònica dels AgX es veu frustrada quan fonen.
- Els TlX fosos conserven localment l'estructura del tipus CsCl que tenen abans de fondre.

4. Hem comprovat que la diferència entre la mida dels cations i la dels anions en les sals 1:1 té una gran influència en les seves propietats estructurals i dinàmiques (com es veu a la següent taula) de manera que:

- El comportament dels AgX, amb un quocient entre els radis iònics  $\sigma_+/\sigma_- \approx 0.4$ , és intermedi al dels halurs alcalins (AX), amb  $\sigma_+/\sigma_- > 0.6$  (excepte el NaI amb  $\sigma_+/\sigma_- \approx 0.5$ ), i els halurs de coure (CuX), amb  $\sigma_+/\sigma_- \approx 0.25$ .
- El comportament dels TlX, amb  $\sigma_+/\sigma_- \approx 0.75$ , és intermedi al dels AX i els AgX.

A la taula següent,  $d_a$  és la distància entre els ions més propers (valor de  $r$  a partir del qual  $g_{aa}(r) \neq 0$ ),  $\langle F_a^2 \rangle$  és la força quadràtica mitjana que actua sobre els ions de l'espècie  $a$ ,  $\langle F_{ab}^2 \rangle$  és la contribució a aquesta força de la capa d'ions veïns de l'espècie  $b$ ,  $D_a^s$  és el coeficient d'auto-difusió i  $\Delta$  indica la desviació de la conductivitat a l'aproximació de Nernst-Einstein.

	AX	TlX	NaI	AgX	CuX
$\sigma_+/\sigma_-$	>0.6	0.75	0.5	0.4	0.25
$d_+/d_-$	1.0	0.9	0.7	0.7	0.5
$\langle F_+^2 \rangle / \langle F_-^2 \rangle$	1	0.8	0.7	0.6	0.5
$\langle F_{++}^2 \rangle / \langle F_{+-}^2 \rangle$	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
$\langle F_{--}^2 \rangle / \langle F_{+-}^2 \rangle$	<0.1	>0.2	0.35	0.6	>1
$D_+^s / D_-^s$	1	1.1	1.8	>2	>3
$\Delta$	>0	>0.2	-0.2	<-0.3	<-0.3

## Conclusions

### De la dinàmica molecular dels halurs de plata i tal·li fosos

1. Hem analitzat dos mètodes de càlcul diferents per determinar els factors d'estructura estàtics i proposem un tercer mètode que és una combinació dels dos. El primer mètode, basat en la integració de les funcions de distribució radial, dóna bons resultats per a valors del nombre d'ona  $k > k_{\max}$  (on  $k_{\max}$  és la posició del màxim principal del factor d'estructura estàtic) quan es treballa amb sistemes prou grans ( $N \geq 500$  ions). El segon, que consisteix en fer el càlcul directe al llarg de la simulació, l'hem implementat en el nostre programa de dinàmica molecular (MD), i hem vist que obtenim bons resultats sobretot per a  $k < k_{\max}$ . El mètode que proposem consisteix en aplicar el primer mètode per a  $k > k_{\max}$  i el segon per a  $k < k_{\max}$ . Amb aquest mètode s'arriba a un compromís entre minimitzar el temps de càlcul i trobar unes funcions sense gaire soroll.

2. Hem proposat conjuntament amb Moisès Silbert i Çetin Tasseven (de la Universitat de East Anglia) un conjunt de potencials que permeten descriure el AgCl i el AgBr (AgX) i els halurs de tal·li (TlX). Per al AgCl i el AgBr aquests potencials descriuen raonablement bé els factors d'estructura i les conductivitats iòniques experimentals. Pel que fa al TlCl, TlBr i TlI, l'acord entre els factors d'estructura i les conductivitats iòniques experimentals i els obtinguts a les simulacions MD és molt satisfactori.



## **Conclusions i perspectives**

$$F\left[\iiint f(\vec{R} + \vec{r})g(\vec{R})d\vec{R}\right] = f(\vec{k})g(-\vec{k}) \quad (\text{amb } f(\vec{r}) \text{ i } g(\vec{r}) \text{ reals}), \quad (\text{B.49})$$

la qual cosa vol dir que una correlació espacial entre dues funcions reals a l'espai recíproc es transforma en el producte dels components de Fourier  $f(\vec{k})$  i  $g(-\vec{k})$ .

La generalització del teorema de Parseval, d'acord amb les definicions de transformades espacials que hem fet, és

$$\iiint f(\vec{r})g^*(\vec{r})d\vec{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint f(\vec{k})g^*(\vec{k})d\vec{k}, \quad (\text{B.50})$$

que de nou és equivalent a

$$c_{fg}(\vec{r} = \vec{0}) = \iiint c_{fg}(\vec{k})d\vec{k}. \quad (\text{B.51})$$

Les relacions anteriors són vàlides per a funcions que la integral del seu mòdul al quadrat sigui finita. Aquestes funcions també s'anomenen d'energia finita malgrat que el nom no és gens encertat. Ara bé, per a funcions que el valor quadràtic mitjà del seu mòdul és finit,

$$\langle |f(\vec{r})|^2 \rangle = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iiint_V f(\vec{r})f^*(\vec{r})d\vec{r} < \infty, \quad (\text{B.52})$$

la seva correlació es defineix com

$$\chi_{fg}(\vec{r}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iiint_V f(\vec{R} + \vec{r})g^*(\vec{R})d\vec{R} \quad (\text{B.53})$$

i el teorema de les correlacions implica que

$$\chi_{fg}(\vec{k}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} [f(\vec{k})]_V [g^*(\vec{k})]_V \quad (\text{B.54})$$

on

$$[f(\vec{k})]_V = \iiint_V f(\vec{r}) \exp(\mp i \vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{B.55})$$

Anàlogament al cas temporal, si es consideren correlacions entre fluctuacions,

$$C_{fg}(\vec{r}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iiint_V \delta f(\vec{R} + \vec{r}) \delta g^*(\vec{R}) d\vec{R} \quad (\text{B.56})$$

on

$$\delta f(\vec{r}) = f(\vec{r}) - \langle f \rangle \quad (\text{B.57})$$



amb 
$$\langle f \rangle = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \iiint_V f(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{B.58})$$

tenim que 
$$\chi_{fg}(\vec{r}) = C_{fg}(\vec{r}) + \langle f \rangle \langle g^* \rangle \quad (\text{B.59})$$

i 
$$\chi_{fg}(\vec{k}) = C_{fg}(\vec{k}) + \langle f \rangle \langle g^* \rangle (2\pi)^3 \delta(\vec{k}). \quad (\text{B.60})$$

## B.4 Transformades de Fourier i correlacions espàcio-temporals

Tenint en compte les definicions de transformada de Fourier temporal i espacial que hem considerat, la doble transformada de Fourier, espacial i temporal, d'una funció  $f(\vec{r}, t)$  és

$$f(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \iiint d\vec{r} f(\vec{r}, t) \exp[\mp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (\text{B.61})$$

i la doble transformada inversa,

$$f(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint d\vec{k} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\vec{k}, \omega) \exp[\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)], \quad (\text{B.62})$$

indica que  $f(\vec{r}, t)$  es pot descompondre com una superposició d'ones planes harmòniques d'amplitud proporcional a  $f(\vec{k}, \omega)$ .

En principi, l'ordre de les transformacions és arbitrari, però el que hem escrit, primer l'espacial i després la temporal, és el més usual i porta a la definició de la **funció intermèdia**

$$f(\vec{k}, t) = \iiint f(\vec{r}, t) \exp(\mp i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{B.63})$$

que és la transformada espacial de  $f(\vec{r}, t)$ . La correlació temporal de dues funcions intermèdies s'indica mitjançant

$$c_{fg}(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{k}, t_0 + t) g^*(\vec{k}, t_0) dt_0, \quad (\text{B.64})$$

que no s'ha de confondre amb la transformada espacial de la correlació espacial entre dues funcions espàcio-temporals en un cert instant,  $F[\iiint f(\vec{R} + \vec{r}, t) g^*(\vec{R}, t) d\vec{R}] = f(\vec{k}, t) g^*(\vec{k}, t)$ . De

fet,  $c_{fg}(\vec{k}, t=0)$  és la suma dels valors del producte  $f(\vec{k}, t)g^*(\vec{k}, t)$  per a tots els instants.

La correlació espàcio-temporal és defineix com

$$c_{fg}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_0 \iiint d\vec{R} f(\vec{R} + \vec{r}, t_0 + t) g^*(\vec{R}, t_0). \quad (\text{B.65})$$

Aquesta funció no s'ha de confondre amb la correlació espacial de dues funcions espàcio-temporals en un mateix instant  $t$ ,  $\iiint f(\vec{R} + \vec{r}, t) g^*(\vec{R}, t) d\vec{R}$ . De fet,  $c_{fg}(\vec{r}, t=0)$  és la suma de totes les correlacions espacials entre dues funcions en un mateix instant.

L'ordre en què es calcula una correlació espàcio-temporal és arbitrari, però el que hem escrit, primer l'espacial i després la temporal, és el més usual. La correlació espacial de dues funcions espàcio-temporals en dos instants diferents és pot escriure com

$$c_{fg}(\vec{r}; t_0 + t, t_0) = \iiint c_{fg}(\vec{R} + \vec{r}, \vec{R}; t_0 + t, t_0) d\vec{R} = \iiint f(\vec{R} + \vec{r}, t_0 + t) g^*(\vec{R}, t_0) d\vec{R}, \quad (\text{B.66})$$

on es considera que el producte  $f(\vec{R} + \vec{r}, t_0 + t)g^*(\vec{R}, t_0)$  és una funció  $c_{fg}(\vec{R}_1, \vec{R}; t_1, t_0)$  amb  $\vec{R}_1 = \vec{R} + \vec{r}$  i  $t_1 = t_0 + t$ . Aleshores

$$c_{fg}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c_{fg}(\vec{r}; t_0 + t, t_0) dt_0. \quad (\text{B.67})$$

D'acord amb el teorema de les correlacions, la transformada espacial de  $c_{fg}(\vec{r}; t_0 + t, t_0)$  és

$$c_{fg}(\vec{k}; t_0 + t, t_0) = f(\vec{k}, t_0 + t) g^*(\vec{k}, t_0) \quad (\text{B.68})$$

i, per tant, la correlació temporal de dues funcions intermèdies també es pot escriure com

$$c_{fg}(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(\vec{k}; t_0 + t, t_0) dt_0. \quad (\text{B.69})$$

La doble transformada espacial i temporal de  $c_{fg}(\vec{r}, t)$  es pot fer en dos passos. Primer la transformada espacial, que és igual a  $c_{fg}(\vec{k}, t)$ . Després la transformada temporal de  $c_{fg}(\vec{k}, t)$  que, d'acord amb el teorema de les correlacions, és

$$c_{fg}(\vec{k}, \omega) = 2\pi f(\vec{k}, \omega) g^*(\vec{k}, \omega) \quad (\text{B.70})$$

Així, doncs, la doble transformada d'una autocorrelació espàcio-temporal és una funció proporcional al quadrat de l'amplitud de les ones planes en què es pot descompondre  $f(\vec{r}, t)$ .

D'altra banda, el teorema de Parseval implica que

$$c_{fg}(\vec{k}, t = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} c_{fg}(\vec{k}, \omega) d\omega. \quad (\text{B.71})$$

En canvi, tenint en compte les definicions que hem fet,  $c_{fg}(\vec{r} = \vec{0}, t) \neq \iiint c_{fg}(\vec{k}, t) d\vec{k}$ .

L'extensió a funcions  $f(\vec{r}, t)$  de potència finita és anàloga a les que hem fet anteriorment.

## **Apèndix C**

### **Propietats estructurals**

L'estructura atòmica o molecular d'un sistema homogeni en equilibri s'acostuma a descriure mitjançant les funcions de distribució radial o els factors d'estructura estàtics que definim a continuació. En totes les definicions es pressuposa que corresponen al límit termodinàmic (amb  $N$  o  $V$  tendint a infinit) i, per tant, els efectes de la superfície són negligibles.

## C.1 Funcions de distribució radial

La densitat mitjana de partícules de l'espècie  $a$  en un punt situat a  $\vec{r}$  del centre d'una partícula de tipus  $b$  és

$$\rho_{ab}(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i_a \neq j_b}^{N_a} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_{i_a} - \vec{r}_{j_b})) \right\rangle = \frac{1}{N_b} \left\langle \sum_{j_b}^{N_b} \sum_{i_a \neq j_b}^{N_a} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_{i_a} - \vec{r}_{j_b})) \right\rangle, \quad (C.1)$$

on els *brackets*  $\langle \rangle$  indiquen la mitjana estadística, ja sigui temporal (de Boltzmann) o en un col·lectiu (de Gibbs). Atès que aquesta quantitat en els sistemes homogenis és independent de la partícula  $j_b$  que es consideri, en l'últim membre de la igualtat s'ha fet la mitjana sobre totes les partícules de l'espècie  $b$ .

La funció de distribució de parelles de partícules de dues espècies es pot definir com

$$g_{ab}(\vec{r}) = \frac{\rho_{ab}(\vec{r})}{\rho_a} = \frac{1}{x_a x_b} \frac{1}{\rho} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a}^{N_a} \sum_{j_b \neq i_a}^{N_b} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_{i_a} - \vec{r}_{j_b})) \right\rangle = \frac{\rho_{ba}(\vec{r})}{\rho_b} = g_{ba}(\vec{r}), \quad (C.2)$$

que en sistemes isotrops com els líquids s'anomena **funció de distribució radial** perquè  $g_{ab}(\vec{r}) = g_{ab}(r)$ . Aleshores, si es considera un  $\Delta r$  prou petit, en un punt  $r_n = n\Delta r + \Delta r/2$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ),  $g_{ab}(r)$  es pot calcular d'acord amb

$$g_{ab}(r_n) = \frac{1}{\rho_a} \rho_{ab}(r_n) = \frac{V}{N_a} \frac{1}{N_b} \sum_{j_b}^{N_b} \frac{N_{a,j_b}(r_n, \Delta r)}{\Omega(r_n, \Delta r)}, \quad (C.3)$$

on  $N_{a,j_b}(r_n, \Delta r)$  és el nombre mitjà de partícules de l'espècie  $a$  que estan (el seu centre) a una distància compresa entre  $(r_n - \Delta r/2)$  i  $(r_n + \Delta r/2)$  d'una partícula de l'espècie  $b$  (del seu centre) i  $\Omega(r_n, \Delta r)$  és el volum d'una closca esfèrica de radis  $(r_n - \Delta r/2)$  i  $(r_n + \Delta r/2)$ , això és,

$$\Omega(r_n, \Delta r) = \frac{4}{3} \pi \left[ (r_n + \frac{1}{2} \Delta r)^3 - (r_n - \frac{1}{2} \Delta r)^3 \right]. \quad (C.4)$$

Quan  $\Delta r$  és molt petit es pot considerar  $\Omega(r, \Delta r) \approx 4\pi r^2 \Delta r$ .

D'acord amb les definicions anteriors, el nombre mitjà de partícules de l'espècie  $a$  que estan dins d'una esfera de radi  $R$  centrada en una partícula de l'espècie  $b$  és

$$N_{ab}(R) = \iiint_{\substack{\text{esfera} \\ \text{radi } R}} \rho_{ab}(\vec{r}) d\vec{r} = \rho_a \int_0^R g_{ab}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (C.5)$$

En els líquids, quan  $R$  coincideix amb la posició del primer mínim de  $g_{ab}(r)$  o, alternativament, amb el de  $g_{ab}(r)4\pi r^2$ ,  $N_{ab}(R)$  rep el nom de **nombre de coordinació**.

Tenint en compte que

$$\iiint_V \rho_{ab}(\vec{r}) d\vec{r} = N_a - \delta_{ab}, \quad (\text{C.6})$$

és fàcil veure que en el límit termodinàmic la mitjana espacial de  $g_{ab}(\vec{r})$  és

$$\frac{1}{V} \iiint_V g_{ab}(\vec{r}) d\vec{r} = 1. \quad (\text{C.7})$$

Atès que dues partícules no es poden superposar, a distàncies prou petites la funció de distribució radial és nul·la. D'altra banda, a distàncies molt grans  $\rho_{ab}(\vec{r})$  tendeix a  $\rho_a$  i  $g_{ab}(\vec{r})$  tendeix a la unitat. Així, doncs,

$$g_{ab}(0) = 0 \quad \text{i} \quad g_{ab}(r \rightarrow \infty) = 1. \quad (\text{C.8})$$

Si en comptes de  $\rho_{ab}(\vec{r})$  es consideren les seves variacions respecte a  $\rho_a$ , això és,

$$\delta\rho_{ab}(\vec{r}) = \rho_{ab}(\vec{r}) - \rho_a, \quad (\text{C.9})$$

es pot definir la **funció de correlació entre parelles** de partícules de dues espècies com

$$h_{ab}(\vec{r}) = \frac{\delta\rho_{ab}(\vec{r})}{\rho_a} = g_{ab}(\vec{r}) - 1. \quad (\text{C.10})$$

L'últim membre indica que  $h_{ab}(\vec{r})$  també es pot definir com les variacions de  $g_{ab}(\vec{r})$  respecte a la seva mitjana espacial o al seu límit en l'infinit. De fet  $h_{ab}(\vec{r})$  i  $g_{ab}(\vec{r})$  donen la mateixa informació i per això a  $g_{ab}(\vec{r})$  sovint també se l'anomena funció de correlació de parelles.

Les funcions de distribució radial estan relacionades amb les densitats locals de partícules i les seves correlacions espacials tal com veurem a tot seguit.

## C.2 Correlacions de densitats parcials

La densitat local de partícules d'una espècie  $\alpha$  (densitat parcial) és

$$\rho_a(\vec{R}) = \sum_{i_a=1}^{N_a} \delta(\vec{R} - \vec{r}_{i_a}). \quad (\text{C.11})$$

En els sistemes homogenis, les seves mitjanes estadística i espacial coincideixen amb  $\rho_a$ ,

$$\langle \rho_a(\vec{R}) \rangle = \rho_a \quad \text{i} \quad \frac{1}{V} \iiint_V \rho_a(\vec{R}) d\vec{R} = \rho_a. \quad (\text{C.12})$$

A més a més, en els sistemes homogenis, la mitjana estadística del producte de les densitats locals en dos punts, un desplaçat  $\vec{r}$  respecte de l'altre,  $\langle \rho_a(\vec{R} + \vec{r}) \rho_b(\vec{R}) \rangle$ , és la mateixa per a tots els punts  $\vec{R}$ , en particular per a  $\vec{R} = \vec{0}$ , de manera que

$$\langle \rho_a(\vec{r}) \rho_b(\vec{0}) \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V \langle \rho_a(\vec{R} + \vec{r}) \rho_b(\vec{R}) \rangle d\vec{R} = \left\langle \frac{1}{V} \iiint_V \rho_a(\vec{R} + \vec{r}) \rho_b(\vec{R}) d\vec{R} \right\rangle. \quad (\text{C.13})$$

És a dir,  $\langle \rho_a(\vec{r}) \rho_b(\vec{0}) \rangle$  coincideix amb mitjana estadística de les correlacions espacials de les dues densitats corresponents a cada configuració. Aquesta correlació espacial mitjana s'acostuma a descriure mitjançant la **funció de correlació de densitats parcials**, definida com

$$G_{ab}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{\langle \rho_a(\vec{r}) \rho_b(\vec{0}) \rangle}{\rho}. \quad (\text{C.14})$$

Cal indicar que alguns autors [Hansen-McDonald, 1986] defineixen  $G_{ab}(\vec{r})$  sense el factor  $(x_a x_b)^{-1/2}$ . Tenint en compte que  $\iiint \delta(\vec{R} + \vec{r} - \vec{r}_{i_a}) \delta(\vec{R} - \vec{r}_{j_b}) d\vec{R} = \delta[\vec{r} - (\vec{r}_{i_a} - \vec{r}_{j_b})]$ , també es pot escriure

$$G_{ab}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \iiint_V \langle \rho_a(\vec{R} + \vec{r}) \rho_b(\vec{R}) \rangle d\vec{R} = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a}^{N_a} \sum_{j_b}^{N_b} \delta[\vec{r} - (\vec{r}_{i_a} - \vec{r}_{j_b})] \right\rangle \quad (\text{C.15})$$

de manera que, d'acord amb la definició de  $g_{ab}(\vec{r})$ , se satisfà la relació

$$G_{ab}(\vec{r}) = \delta_{ab} \delta(\vec{r}) + \sqrt{x_a x_b} \rho g_{ab}(\vec{r}), \quad (\text{C.16})$$

on  $\delta_{ab}$  és la delta de Kronecker. El terme  $\delta_{ab} \delta(\vec{r})$  correspon a les correlacions d'una partícula

amb ella mateixa (contribució *self*) i el de  $g_{ab}(\vec{r})$  a les correlacions entre partícules diferents (contribució *distinct*). En el límit termodinàmic, la mitjana espacial de  $G_{ab}(\vec{r})$  coincideix amb el seu valor a distàncies molt grans,  $G_{ab}(r \rightarrow \infty)$ , i val

$$\frac{1}{V} \iiint_V G_{ab}(\vec{r}) d\vec{r} = G_{ab}(r \rightarrow \infty) = \sqrt{x_a x_b} \rho. \quad (\text{C.17})$$

Si es consideren les **fluctuacions de densitat local**,

$$\delta\rho_a(\vec{R}) = \rho_a(\vec{R}) - \rho_a, \quad (\text{C.18})$$

les mitjanes estadístiques de les seves correlacions espacials es poden descriure mitjançant la funció

$$H_{ab}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b} \rho} \langle \delta\rho_a(\vec{r}) \delta\rho_b(\vec{0}) \rangle, \quad (\text{C.19})$$

que coincideix amb les variacions de  $G_{ab}(\vec{r})$  respecte a la seva mitjana espacial, o al seu límit en l'infinit, això és,

$$H_{ab}(\vec{r}) = G_{ab}(\vec{r}) - \sqrt{x_a x_b} \rho = \delta_{ab} \delta(\vec{r}) + \sqrt{x_a x_b} \rho h_{ab}(\vec{r}). \quad (\text{C.20})$$

En el límit termodinàmic,

$$\frac{1}{V} \iiint_V H_{ab}(\vec{r}) d\vec{r} = H_{ab}(r \rightarrow \infty) = 0. \quad (\text{C.21})$$

Veiem, doncs, que  $H_{ab}(\vec{r})$  dona la mateixa informació que  $G_{ab}(\vec{r})$ , excepte en un valor constant. Per aquesta raó, a la funció que nosaltres hem definit com  $H_{ab}(\vec{r})$ , alguns autors [Boon-Yip, 1982] també l'anomenen funció de correlació de densitats (en comptes de funció de correlació de fluctuacions de densitat) i la designen amb  $G_{ab}(\vec{r})$ .

Experimentalment es pot obtenir informació de l'estructura atòmica o molecular d'un sistema mitjançant difracció elàstica de neutrons. Els resultats d'aquests experiments estan relacionats amb les transformades de Fourier espacials de les correlacions de fluctuacions de densitats parcials.



### C.3 Factors d'estructura estàtics parcials

D'acord amb el teorema de les correlacions, les transformades de Fourier de  $G_{ab}(\vec{r})$  i  $H_{ab}(\vec{r})$ , anomenades **factors d'estructura estàtics parcials**, venen donades per

$$G_{ab}(\vec{k}) = F[G_{ab}(\vec{r})] = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \rho_a(\vec{k}) \rho_b(-\vec{k}) \rangle \quad (\text{C.22})$$

i

$$H_{ab}(\vec{k}) = F[H_{ab}(\vec{r})] = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \delta \rho_a(\vec{k}) \delta \rho_b(-\vec{k}) \rangle. \quad (\text{C.23})$$

De la mateixa manera que  $G_{ab}(\vec{r})$  i  $H_{ab}(\vec{r})$  donen la mateixa informació,  $G_{ab}(\vec{k})$  i  $H_{ab}(\vec{k})$  també ho fan. La relació següent,

$$G_{ab}(\vec{k}) = F[H_{ab}(\vec{r}) + \sqrt{x_a x_b} \rho] = H_{ab}(\vec{k}) + \sqrt{x_a x_b} \rho (2\pi)^3 \delta(\vec{k}), \quad (\text{C.24})$$

indica que, excepte per  $\vec{k} = \vec{0}$ ,  $G_{ab}(\vec{k})$  i  $H_{ab}(\vec{k})$  coincideixen. És a dir, les funcions de correlació de densitats i les de fluctuacions de densitat coincideixen en l'espai recíproc (per  $\vec{k} \neq \vec{0}$ ). Per tant, tenint en compte que les components de Fourier de  $\rho_a(\vec{r})$  són

$$\rho_a(\vec{k}) = F[\rho_a(\vec{r})] = \iiint_V \rho_a(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i_a}^{N_a} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{i_a}), \quad (\text{C.25})$$

si substituïm aquesta expressió en la definició de  $G_{ab}(\vec{k})$ , veiem que,

$$H_{ab}(\vec{k}) = G_{ab}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \left[ \sum_{i_a}^{N_a} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{i_a}) \right] \left[ \sum_{j_b}^{N_b} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{j_b}) \right] \right\rangle \quad (\text{per a } \vec{k} \neq \vec{0}). \quad (\text{C.26})$$

Quan  $a = b$ , els termes exponencials amb  $i_a = j_a$  són iguals a 1 per a tots els vectors d'ona, de manera que la contribució *self* a  $G_{ab}(\vec{k})$  i  $H_{ab}(\vec{k})$  és una constant igual a  $\delta_{ab}$ . En canvi, per a vectors d'ona molt grans els termes exponencials de la contribució *distinct* tendeixen a zero, de manera que

$$H_{ab}(k \rightarrow \infty) = G_{ab}(k \rightarrow \infty) = \delta_{ab}. \quad (\text{C.27})$$

D'altra banda també es pot escriure

$$H_{ab}(\vec{k}) = F[\delta_{ab} \delta(\vec{r}) + \sqrt{x_a x_b} \rho h_{ab}(\vec{r})] = \delta_{ab} + \sqrt{x_a x_b} \rho h_{ab}(\vec{k}), \quad (\text{C.28})$$

on el terme  $\delta_{\alpha\beta}$  correspon a la contribució *self* i el terme amb  $h_{ab}(\vec{k})$  a la contribució *distinct* (amb  $h_{ab}(\infty) = 0$ ). Aleshores, com que en els líquids  $H_{ab}(\vec{r}) = H_{ab}(r)$  i  $H_{ab}(\vec{k}) = H_{ab}(k)$ , a partir de la transformada de Fourier espacial en coordenades polars de  $h_{ab}(r)$  s'obté

$$H_{ab}(k) = \delta_{ab} + \sqrt{x_a x_b} \rho \int_0^\infty h_{ab}(r) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr. \quad (C.29)$$

Un desenvolupament semblant amb  $G_{ab}(\vec{r})$  portaria a una expressió anàloga a l'anterior amb  $g_{ab}(r)$  a la integral en comptes de  $h_{ab}(r)$ . Aquest resultat seria incorrecte perquè  $g_{ab}(r)$  tendeix a 1 i la seva integral tendeix a infinit.

Els factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth es defineixen com

$$S_{ab}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \delta \rho_a(\vec{k}) \delta \rho_b(-\vec{k}) \rangle = \delta_{ab} + \sqrt{x_a x_b} \rho h_{ab}(\vec{k}) \quad (C.30)$$

i en sistemes isòtrops venen donats per

$$S_{ab}(k) = \delta_{ab} + \sqrt{x_a x_b} \rho \int_0^\infty (g_{ab}(r) - 1) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr, \quad (C.31)$$

on hem escrit  $g_{ab}(r)$  en comptes de  $h_{ab}(r)$  perquè la primera és la que s'acostuma a fer servir per descriure l'estructura dels líquids. És a dir,  $S_{ab}(\vec{k})$  coincideix amb la funció que hem designat amb  $H_{ab}(\vec{k})$ , que per  $\vec{k} \neq \vec{0}$ , coincideix amb  $G_{ab}(\vec{k})$ .

Alternativament es defineixen els factors d'estructura de Faber-Ziman,

$$a_{ab}(\vec{k}) = 1 + \rho h_{ab}(\vec{k}) = 1 + \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} (S_{ab}(\vec{k}) - \delta_{ab}), \quad (C.32)$$

a partir dels quals els de Ashcroft-Langreth venen donats per

$$S_{ab}(\vec{k}) = \delta_{ab} + \sqrt{x_a x_b} (a_{ab}(\vec{k}) - 1). \quad (C.33)$$

Per a vectors d'ona molt grans tenim

$$S_{ab}(k \rightarrow \infty) = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{i} \quad a_{ab}(k \rightarrow \infty) = 1. \quad (C.34)$$

## C.4 Correlacions de densitats en general

Si  $P$  és una propietat extensiva que es pot expressar com

$$P = \sum_a^v N_a p_a, \quad (\text{C.35})$$

on  $p_a$  és una propietat comuna a totes les partícules de l'espècie  $a$ , com per exemple la massa o la càrrega, la **densitat local de  $P$**  es pot escriure com

$$\rho_P(\vec{R}) = \sum_a^v p_a \rho_a(\vec{R}). \quad (\text{C.36})$$

En sistemes homogenis les mitjanes estadística i espacial coincideixen amb  $\rho_P = P/V$ ,

$$\langle \rho_P(\vec{R}) \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V \rho_P(\vec{R}) d\vec{R} = \rho_P, \quad (\text{C.37})$$

i  $\langle \rho_P(\vec{r}) \rho_Q(\vec{0}) \rangle$  es descriu amb la **funció de correlació de densitats  $P$ - $Q$** ,

$$G_{PQ}(\vec{r}) = \frac{\langle \rho_P(\vec{r}) \rho_Q(\vec{0}) \rangle}{\rho} = \frac{1}{N} \iiint_V \langle \rho_P(\vec{R} + \vec{r}) \rho_Q(\vec{R}) \rangle d\vec{R}, \quad (\text{C.38})$$

que es pot descompondre com una combinació de funcions de correlació de densitats parcials,

$$G_{PQ}(\vec{r}) = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} p_a q_b G_{ab}(\vec{r}). \quad (\text{C.39})$$

La mitjana espacial de  $G_{PQ}(\vec{r})$  coincideix amb el seu valor a distàncies molt grans,

$$\frac{1}{V} \iiint_V G_{PQ}(\vec{r}) d\vec{r} = G_{PQ}(r \rightarrow \infty) = \frac{\rho_P \rho_Q}{\rho}. \quad (\text{C.40})$$

A més a més, si a  $G_{PQ}(\vec{r})$  se separa la part *self* de la *distinct* s'obté

$$G_{PQ}(\vec{r}) = \left[ \sum_a^v x_a p_a q_a \right] \delta(\vec{r}) + \rho g_{PQ}(\vec{r}), \quad (\text{C.41})$$

on

$$g_{PQ}(\vec{r}) = \sum_a^v \sum_b^v x_a x_b p_a q_b g_{ab}(\vec{r}) \quad (\text{C.42})$$

és com una funció de distribució de parelles generalitzada. La mitjana espacial de  $g_{PQ}(\vec{r})$  co-

incideix amb el seu valor a distàncies molt grans,

$$\frac{1}{V} \iiint_V g_{PQ}(\vec{r}) d\vec{r} = g_{PQ}(r \rightarrow \infty) = \overline{p\overline{q}}, \quad (\text{C.43})$$

on  $\overline{p} = \sum x_a p_a$  i  $\overline{q} = \sum x_a q_a$  són els valors mitjans de  $P$  i  $Q$  per partícula. Si  $\overline{p}$  i  $\overline{q}$  no són nuls,  $g_{PQ}(\vec{r})$  es pot representar normalitzada de la següent forma,

$$\overline{g}_{PQ}(\vec{r}) = \frac{1}{\overline{p\overline{q}}} g_{PQ}(\vec{r}) \quad (\overline{p} \neq 0 \text{ i } \overline{q} \neq 0), \quad (\text{C.44})$$

de manera que  $\overline{g}_{PQ}(\infty) = 1$ . Si  $\overline{p}$  o  $\overline{q}$  són nuls, o molt petits, la forma normalitzada pot ser

$$\overline{g}_{PQ}(\vec{r}) = \frac{1}{pq} g_{PQ}(\vec{r}) \quad (\overline{p} \approx 0 \text{ o } \overline{q} \approx 0), \quad (\text{C.45})$$

on  $p^2 = \sum x_a p_a^2$  i  $q^2 = \sum x_a q_a^2$  són els valors quadràtics mitjans de  $P$  i  $Q$  per partícula.

Si es consideren les fluctuacions de les densitats locals de diferents propietats,

$$\delta\rho_P(\vec{R}) = \rho_P(\vec{R}) - \rho_P, \quad (\text{C.46})$$

a partir de les correlacions espacials mitjanes entre les fluctuacions de les densitats de les propietats  $P$  i  $Q$  es poden definir els **factores d'estructura estàtics  $P$ - $Q$** ,

$$S_{PQ}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho_P(\vec{k}) \delta\rho_Q(-\vec{k}) \rangle = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} p_a q_b S_{ab}(\vec{k}) = \sum_a^v x_a p_a q_a + \rho F[g_{PQ}(\vec{r}) - \overline{p\overline{q}}] \quad (\text{C.47})$$

En el límit de vectors d'ona molt grans

$$S_{PQ}(k \rightarrow \infty) = \sum_a^v x_a p_a q_a, \quad (\text{C.48})$$

que en el cas d'autocorrelacions ( $P=Q$ ) és igual al valor quadràtic mitja de  $P$  per partícula,  $p^2$ .

Els factors d'estructura estàtics es poden representar normalitzats de la forma següent,

$$\overline{S}_{PQ}(\vec{k}) = \frac{1}{pq} S_{PQ}(\vec{k}). \quad (\text{C.49})$$

## C.5 Correlacions de densitats de partícules i de càrrega

El nombre de partícules  $N$  és una propietat amb  $p_a = 1$  (i  $\bar{p} = p^2 = 1$ ). Aleshores, la **densitat local de partícules** és

$$\rho_N(\vec{R}) = \sum_a^v \rho_a(\vec{R}), \quad (\text{C.50})$$

amb

$$\langle \rho_N(\vec{R}) \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V \rho_N(\vec{R}) d\vec{R} = \rho, \quad (\text{C.51})$$

de manera que la **funció d'autocorrelació de la densitat partícules** és

$$G_{NN}(\vec{r}) = \frac{\langle \rho_N(\vec{r}) \rho_N(\vec{0}) \rangle}{\rho} = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} G_{ab}(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + \rho g_{NN}(\vec{r}), \quad (\text{C.52})$$

on

$$g_{NN}(\vec{r}) = \sum_a^v \sum_b^v x_a x_b g_{ab}(\vec{r}). \quad (\text{C.53})$$

En el límit de distàncies molt grans  $g_{NN}(r \rightarrow \infty) = 1$ . La funció  $g_{NN}(r)$  correspon a la funció de distribució radial que s'obté si no es distingeixen les espècies de les partícules i per això es diu que reflecteix l'ordre topològic.

Les fluctuacions locals de la densitat de partícules,

$$\delta \rho_N(\vec{R}) = \rho_N(\vec{R}) - \rho, \quad (\text{C.54})$$

es descriuen mitjançant el **factor d'estructura estàtic  $N$ - $N$** ,

$$S_{NN}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho_N(\vec{k}) \delta \rho_N(-\vec{k}) \rangle = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} S_{ab}(\vec{k}) = 1 + \rho F[g_{NN}(\vec{r}) - 1]. \quad (\text{C.55})$$

En el límit de vectors d'ona molt grans  $S_{NN}(k \rightarrow \infty) = 1$ .

En sistemes unicomponents, l'únic factor d'estructura  $S(\vec{k})$  és igual a  $S_{NN}(\vec{k})$  i en el límit de  $k \rightarrow 0$  és proporcional a la compressibilitat isotèrmica  $\chi_T$ ,

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = \rho k_B T \chi_T. \quad (\text{C.56})$$

Aquesta relació, coneguda com relació d'Orstein-Zernike, no es pot generalitzar a sistemes multicomponents substituint  $S(\vec{k})$  per  $S_{NN}(\vec{k})$ .

La càrrega  $Z$  (en unitats de la càrrega fonamental  $e$ ) correspon a una propietat amb  $p_a = z_a$ ,

$$\bar{z} = \sum_a x_a z_a \quad \text{i} \quad z^2 = \sum_a x_a z_a^2, \quad (\text{C.57})$$

i la densitat local de càrrega és

$$\rho_z(\vec{R}) = \sum_a^v z_a \rho_a(\vec{R}). \quad (\text{C.58})$$

En sistemes iònics neutres ( $\bar{z} = 0$ ), com tots els que considerem,

$$\langle \rho_z(\vec{R}) \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V \rho_z(\vec{R}) d\vec{R} = \rho_z = 0, \quad (\text{C.59})$$

i les fluctuacions locals de la densitat de càrrega coincideixen amb la densitat local de càrrega.

$$\delta \rho_z(\vec{R}) = \rho_z(\vec{R}), \quad (\text{C.60})$$

Aleshores, la funció d'autocorrelació de la densitat de càrrega és

$$G_{zz}(\vec{r}) = \frac{\langle \delta \rho_z(\vec{r}) \delta \rho_z(\vec{0}) \rangle}{\rho} = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} z_a z_b G_{ab}(\vec{r}) = z^2 \delta(\vec{r}) + \rho g_{zz}(\vec{r}), \quad (\text{C.61})$$

on

$$g_{zz}(\vec{r}) = \sum_a^v \sum_b^v x_a x_b z_a z_b g_{ab}(\vec{r}) \quad (\text{C.62})$$

és una funció que a distàncies molt grans s'anul·la,  $g_{zz}(r \rightarrow \infty) = 0$ , i es pot representar normalitzada de la forma següent

$$\bar{g}_{zz}(\vec{r}) = \frac{1}{z^2} g_{zz}(\vec{r}). \quad (\text{C.63})$$

Valors de  $g_{zz}(r) < 0$  indiquen que a una distància  $r$  d'una càrrega qualsevol és més probable trobar càrregues de signe contrari que no pas del mateix signe, mentre que  $g_{zz}(r) > 0$  indica que és més probable trobar-hi càrregues del mateix signe. Per això es diu que  $g_{zz}(r)$  reflecteix l'ordre coulombià. En sistemes binaris és parla d'ordre químic perquè càrregues del mateix signe o diferent indiquen la presència d'una de les dues espècies.

La transformada de Fourier de  $G_{zz}(\vec{r})$  (si  $\rho_z = 0$ ) és el factor d'estructura estàtic Z-Z,

$$S_{zz}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho_z(\vec{k}) \delta \rho_z(-\vec{k}) \rangle = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} z_a z_b S_{ab}(\vec{k}) = z^2 + \rho F[g_{zz}(\vec{r})], \quad (\text{C.64})$$

que en el límit de vectors d'ona molt grans  $S_{zz}(k \rightarrow \infty) = z^2$  i es pot representar normalitzat de la forma següent,

$$\bar{S}_{zz}(\vec{k}) = \frac{1}{z^2} S_{zz}(\vec{k}). \quad (\text{C.65})$$

Per a longituds d'ona molt grans, és a dir en el límit de  $k \rightarrow 0$ , es demostra [Hansen-McDonald, 1986] que

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{zz}(k) = \frac{z^2}{k_D^2} k^2 \quad (\text{C.66})$$

on

$$k_D^2 = \frac{\rho}{k_B T} 4\pi e^2 z^2 \quad (\text{C.67})$$

és el quadrat del nombre d'ona de Debye (la inversa del qual és la longitud d'apantallament de Debye,  $\Lambda_D = 1/k_D$ ) expressat en unitats gaussianes. En unitat del Sistema Internacional s'ha d'escriure  $e^2/(4\pi\epsilon_0)$  en comptes de  $e^2$ . En els sistemes iònics amb  $\rho_z = 0$  (però no en qualsevol sistema multicomponent) també se satisfà

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{NN}(k) = \lim_{k \rightarrow 0} \sqrt{x_a x_b} S_{ab}(k) = \rho k_B T \chi_T. \quad (\text{C.68})$$

La funció de correlació creuada entre les densitats de partícules i de càrrega coincideix amb la de les fluctuacions (si  $\rho_z = 0$ ) i és

$$G_{NZ}(\vec{r}) = \frac{\langle \delta \rho_N(\vec{r}) \delta \rho_z(\vec{0}) \rangle}{\rho} = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} z_b G_{ab}(\vec{r}) = \rho g_{NZ}(\vec{r}), \quad (\text{C.69})$$

on

$$g_{NZ}(\vec{r}) = \sum_a^v \sum_b^v x_a x_b z_b g_{ab}(\vec{r}). \quad (\text{C.70})$$

A distàncies molt grans,  $g_{NZ}(r \rightarrow \infty) = 0$ , i la seva forma normalitzada és

$$\bar{g}_{NZ}(\vec{r}) = \frac{1}{z} g_{NZ}(\vec{r}). \quad (\text{C.71})$$

La transformada de Fourier de  $G_{NZ}(\vec{r})$  (si  $\rho_Z = 0$ ) és el **factor d'estructura estàtic N-Z**,

$$S_{NZ}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho_N(\vec{k}) \delta \rho_Z(-\vec{k}) \rangle = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} z_b S_{ab}(\vec{k}) = \rho F[g_{NZ}(\vec{r})], \quad (C.72)$$

que per a vectors d'ona molt grans s'anul·la,  $S_{NZ}(k \rightarrow \infty) = 0$ , i la seva forma normalitzada és

$$\bar{S}_{NZ}(\vec{k}) = \frac{1}{z} S_{NZ}(\vec{k}). \quad (C.73)$$

## C.6 Factors d'estructura de Bhatia-Thornton

En sistemes iònics binaris macroscòpicament neutres,

$$\bar{z} = x_+ z_+ + x_- z_- = 0 \rightarrow z^2 = x_+ z_+^2 + x_- z_-^2 = -z_+ z_-, \quad (C.74)$$

els factors d'estructura  $S_{NN}(k)$ ,  $S_{ZZ}(k)$  i  $S_{NZ}(k)$  són proporcionals als factors d'estructura de Bhatia-Thornton (1970),  $S_{NV}(k)$ ,  $S_{CC}(k)$  i  $S_{NC}(k)$ , definits per a sistemes binaris en general,

$$S_{NN}(k) = x_+ S_{++}(k) + x_- S_{--}(k) + 2\sqrt{x_+ x_-} S_{+-}(k) \quad (C.75)$$

$$\bar{S}_{ZZ}(k) = \frac{S_{ZZ}(k)}{z^2} = \frac{S_{CC}(k)}{x_+ x_-} = x_+ S_{++}(k) + x_- S_{--}(k) - 2\sqrt{x_+ x_-} S_{+-}(k) \quad (C.76)$$

$$\bar{S}_{NZ}(k) = \frac{S_{NZ}(k)}{z} = \frac{S_{NC}(k)}{\sqrt{x_+ x_-}} = \sqrt{x_+ x_-} \left[ S_{++}(k) - S_{--}(k) - \frac{x_+ - x_-}{\sqrt{x_+ x_-}} S_{+-}(k) \right] \quad (C.77)$$

i els factors de Ashcroft-Langreth es poden expressar com una combinació lineal d'aquests [March, 1990],

$$S_{++}(k) = x_+ S_{NN}(k) + x_- \bar{S}_{ZZ}(k) + 2\sqrt{x_+ x_-} \bar{S}_{NZ}(k) \quad (C.78)$$

$$S_{--}(k) = x_- S_{NN}(k) + x_+ \bar{S}_{ZZ}(k) - 2\sqrt{x_+ x_-} \bar{S}_{NZ}(k) \quad (C.79)$$

$$S_{+-}(k) = \sqrt{x_+ x_-} \left[ S_{NN}(k) - \bar{S}_{ZZ}(k) - \frac{x_+ - x_-}{\sqrt{x_+ x_-}} \bar{S}_{NZ}(k) \right] \quad (C.80)$$



Les corresponents funcions de distribució radial generalitzades són

$$g_{NN}(r) = x_+^2 g_{++}(r) + x_-^2 g_{--}(r) + 2x_+ x_- g_{+-}(r) \quad (C.81)$$

$$\bar{g}_{ZZ}(r) = \frac{g_{ZZ}(r)}{z^2} = \frac{g_{CC}(r)}{x_+ x_-} = x_+ x_- [x_+^2 g_{++}(r) + x_-^2 g_{--}(r) - 2x_+ x_- g_{+-}(r)] \quad (C.82)$$

$$\bar{g}_{NZ}(r) = \frac{g_{NZ}(r)}{z} = \frac{g_{NC}(r)}{\sqrt{x_+ x_-}} = \sqrt{x_+ x_-} [x_+ g_{++}(r) - x_- g_{--}(r) - (x_+ - x_-) g_{+-}(r)] \quad (C.83)$$

i les parcials també es poden expressar com una combinació lineal d'aquestes,

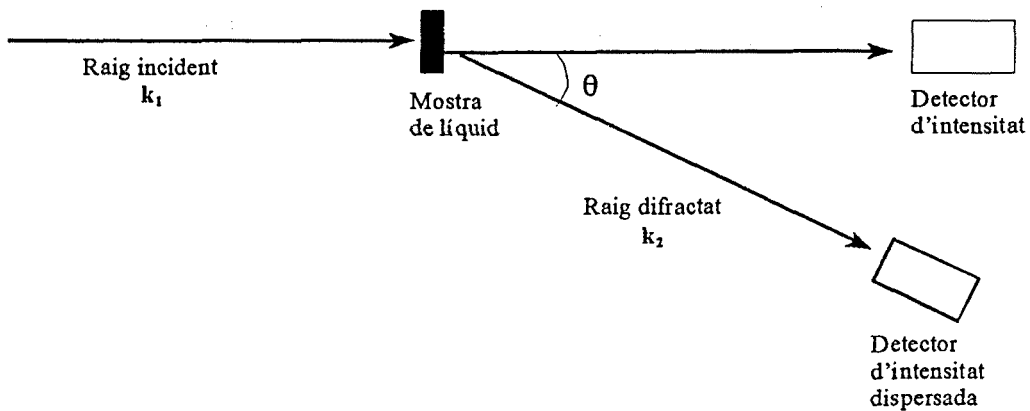
$$g_{++}(r) = g_{NN}(r) + \frac{x_-}{x_+} \bar{g}_{ZZ}(r) + 2\sqrt{\frac{x_-}{x_+}} \bar{g}_{NZ}(r) \quad (C.84)$$

$$g_{--}(r) = g_{NN}(r) + \frac{x_+}{x_-} \bar{g}_{ZZ}(r) - 2\sqrt{\frac{x_+}{x_-}} \bar{g}_{NZ}(r) \quad (C.85)$$

$$g_{+-}(r) = g_{NN}(r) - \bar{g}_{ZZ}(r) - \frac{x_+ - x_-}{\sqrt{x_+ x_-}} \bar{g}_{NZ}(r) \quad (C.86)$$

## C.7 Factors d'estructura experimentals

Experimentalment s'obté informació de l'estructura d'un sistema mitjançant la difracció elàstica de neutrons. La següent figura mostra l'esquema bàsic d'un experiment de difracció.



Si un feix de neutrons amb un moment lineal  $\hbar\vec{k}_1$  incideix sobre una mostra i surt dispersat amb un moment  $\hbar\vec{k}_2$  que forma un angle  $\theta$  amb l'incident, el moment transmès és

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_2 - \hbar\vec{k}_1. \quad (\text{C.87})$$

Si la pèrdua d'energia dels neutrons dispersats és pràcticament nul·la (difracció elàstica), podem considerar que els mòduls dels moments són iguals i

$$k = 2k_1 \sin(\theta/2). \quad (\text{C.88})$$

La secció eficaç de dispersió elàstica per nuclis i per unitat d'angle sòlid,  $d\Omega$ , és

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left\langle \left[ \sum_a^{\nu} \sum_{i_a}^{N_a} b_{i_a} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_{i_a}) \right] \left[ \sum_b^{\nu} \sum_{j_b}^{N_b} b_{j_b} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{j_b}) \right] \right\rangle, \quad (\text{C.89})$$

on  $b_{i_a}$  és la longitud de scattering del nucli  $i$  de l'espècie  $a$ . Aquesta secció eficaç es pot expressar en funció dels factors d'estructura parcials  $S_{ab}(\vec{k})$ ,

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_a^{\nu} x_a b_{\text{inc } a}^2 + \sum_a^{\nu} \sum_b^{\nu} \bar{b}_a \bar{b}_b \sqrt{x_a x_b} S_{ab}(\vec{k}), \quad (\text{C.90})$$

on el primer sumant és la contribució incoherent (relacionada amb les ones dispersades només per un nucli, sense que es produeixin interferències amb les dels altres) i el segon la contribució coherent (relacionada amb les interferències d'ones dispersades per nuclis diferents de la mateixa espècie). La **longitud de scattering total** dels nuclis de tipus  $a$  és

$$\bar{b}_a^2 = \frac{1}{N_a} \sum_{i_a}^{N_a} b_{i_a}^2, \quad (\text{C.91})$$

la **longitud de scattering coherent** és

$$\bar{b}_a = \frac{1}{N_a} \sum_{i_a}^{N_a} b_{i_a} \quad (\text{C.92})$$

i el quadrat de la **longitud de scattering incoherent** és

$$b_{\text{inc } a}^2 = \bar{b}_a^2 - (\bar{b}_a)^2. \quad (\text{C.93})$$

La contribució coherent s'acostuma a expressar normalitzada de la forma següent

$$S_T(k) = S_{\text{coh}}(k) = \frac{1}{\bar{b}^2} \sum_a^{\nu} \sum_b^{\nu} \bar{b}_a \bar{b}_b \sqrt{x_a x_b} S_{ab}(k) \quad \left( \bar{b}^2 = \sum_a^{\nu} x_a (\bar{b}_a)^2 \right). \quad (\text{C.94})$$

Per extreure informació dels factors d'estructura parcials cal aplicar la tècnica de la substitució isotòpica. Aquesta tècnica es basa en la substitució d'un dels components de la mostra per algun dels seus isòtops, així no se n'altera l'estructura però sí que es canvien les longituds de *scattering*. Això permet plantejar un sistema d'equacions a partir del qual es calculen els factors d'estructura parcials.

## **Apèndix D**

### **Funcions de correlació temporal i coeficients de transport**

La dinàmica microscòpica d'un sistema en equilibri es pot descriure mitjançant funcions de correlació temporal entre fluctuacions o correlacions de variacions temporals de variables dinàmiques. D'acord amb el teorema de fluctuació dissipació, a partir d'aquestes funcions es poden determinar coeficients de transport relacionats amb la resposta lineal del sistema a una pertorbació feble. És a dir, aquests coeficients macroscòpics, que descriuen el comportament d'un sistema fora de l'equilibri, estan relacionats amb les fluctuacions microscòpiques del sistema en equilibri.

## D.1 Correlacions temporals de variables dinàmiques

Una **variable dinàmica** d'un sistema de  $N$  partícules és qualsevol funció, real o complexa, de les posicions i moments (o velocitats) de les partícules, això és,

$$A(t) = A[\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)]. \quad (D.1)$$

Les variables dinàmiques complexes més habituals són els components de Fourier espacials de funcions de les posicions com, per exemple, les densitats locals. L'evolució temporal d'una variable dinàmica està determinada per l'hamiltonià del sistema,  $H = H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ , a través de l'operador de Liouville definit com

$$L = i\{H, \dots\} = i \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right) - \left( \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \right) \right], \quad (D.2)$$

on  $\{, \}$  són els claudàtors de Poisson. Formalment,  $A(t)$  queda determinada per l'actuació l'operador de propagació temporal  $\exp(iLt)$  sobre  $A(0)$ ,

$$A(t) = \exp(iLt)A(0). \quad (D.3)$$

La mitjana en un col·lectiu del producte  $A(t_0+t)B^*(t_0)$  es pot escriure com

$$\begin{aligned} \langle A(t+t_0)B^*(t_0) \rangle &= \\ &= \int A[\vec{r}^N(t+t_0), \vec{p}^N(t+t_0)] B^*[\vec{r}^N(t_0), \vec{p}^N(t_0)] f[\vec{r}^N(t_0), \vec{p}^N(t_0)] d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \\ &= \int \{ \exp(iLt)A(t_0) \} B^*(t_0) f(t_0) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \end{aligned} \quad (D.4)$$

on  $f(t_0) = f[\vec{r}^N(t_0), \vec{p}^N(t_0)]$  és la densitat de probabilitat a l'espai de les fases en l'instant  $t_0$ . Aquesta mitjana és equivalent a considerar totes les configuracions possibles del col·lectiu en l'instant  $t_0$ , deixar que cada una evolucioni un temps  $t$  d'acord amb l'hamiltonià del sistema i fer la mitjana del producte  $A(t+t_0)B^*(t_0)$ .

En un sistema en equilibri termodinàmic, com que  $f(t_0)$  és independent del temps, la funció  $\langle A(t_0+t)B^*(t_0) \rangle$  és invariant sota translacions temporals. És a dir,  $\langle A(t_0+t)B^*(t_0) \rangle$  és independent de  $t_0$ . Aleshores, es diu que aquesta funció és estacionària respecte  $t_0$  i es pot definir com

$$\langle A(t)B^*(0) \rangle = \int \{ \exp(iLt)A[\vec{r}^N, \vec{p}^N] \} B^*[\vec{r}^N, \vec{p}^N] f_0[\vec{r}^N, \vec{p}^N] d\vec{r}^N d\vec{p}^N, \quad (D.5)$$

on s'ha fet  $t_0 = 0$  i  $f_0[\vec{r}^N, \vec{p}^N]$  és la densitat de probabilitat a l'espai de les fases del sistema en equilibri. D'altra banda, tenint en compte que  $\langle A(t)B^*(0) \rangle = \langle A(t_0+t)B^*(t_0) \rangle$ , s'ha de satisfer

$$\langle A(t)B^*(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \langle A(t_0+t)B^*(t_0) \rangle dt_0 = \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} A(t_0+t)B^*(t_0) dt_0 \right\rangle, \quad (D.6)$$

on l'últim membre indica que  $\langle A(t)B^*(0) \rangle$  coincideix amb la mitjana de les correlacions temporals entre les dues variables. Aquesta mitjana és equivalent a considerar totes les configuracions possibles del col·lectiu, per a cada configuració calcular la correlació temporal entre  $A$  i  $B$  i, finalment, fer la mitjana de totes les correlacions.

En el límit termodinàmic, i si el sistema és ergòdic,  $\langle A(t)B^*(0) \rangle$  coincideix amb la correlació temporal que s'obté durant l'evolució d'una determinada configuració del col·lectiu i, per tant, també és pot definir com

$$\langle A(t)B^*(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} A(t_0+t)B^*(t_0) dt_0 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t_0+t)B^*(t_0) dt_0, \quad (D.7)$$

on ara els *brackets* es poden interpretar com la mitjana temporal, per a diferents  $t_0$ , del producte  $A(t_0+t)B^*(t_0)$ .

Les correlacions temporals entre variables dinàmiques satisfan totes les propietats de les correlacions entre funcions de potència finita resumides en l'Apèndix B. Per exemple, si s'intercanvia l'ordre de les variables a l'hora de correlacionar-les, s'obté

$$\langle B(t)A^*(0) \rangle = \langle A(-t)B^*(0) \rangle^*, \quad (D.8)$$

i la desigualtat de Schwartz implica

$$|\operatorname{Re}[\langle A(t)B^*(0) \rangle]| = \sqrt{\langle AA^* \rangle \langle BB^* \rangle}. \quad (D.9)$$

A més a més, es pot demostrar [Hansen-McDonald 1986] que les seves derivades satisfan la relació següent,

$$\frac{d^n}{dt^n} \langle A(t)B^*(0) \rangle = \langle A^{(n)}(t)B^*(0) \rangle = -\langle A^{(n-1)}(t)\dot{B}^*(0) \rangle, \quad (D.10)$$

on  $A^{(n)}$  és la derivada enèsima de  $A$  i  $\dot{B}^*$  la primera de  $B$ . Les correlacions temporals entre variables dinàmiques, però, satisfan més propietats.

La majoria de variables dinàmiques que es consideren en mecànica estadística es transformen simètricament al fer una inversió temporal. És a dir, la funció  $A[\vec{r}^N, \vec{p}^N]$  és invariant o només canvia de signe quan s'inverteix el sentit de tots els moments,  $A[\vec{r}^N, -\vec{p}^N] = \gamma_A A[\vec{r}^N, \vec{p}^N]$  amb  $\gamma_A = \pm 1$ . En particular, l'hamiltonià és invariant al fer aquesta transformació, la qual cosa implica que l'operador  $L$  canvia de signe. Llavors, la definició de correlació com una mitjana en un col·lectiu, equació (D.5), implica que les correlacions de variables amb paritat ben definida també tenen una paritat ben definida,

$$\langle A(-t)B^*(0) \rangle = \gamma_A \gamma_B \langle A(t)B^*(0) \rangle. \quad (\text{D.11})$$

Així, si les variables tenen la mateixa simetria,  $\gamma_A \gamma_B = 1$ , la seva correlació és una funció parella. En canvi, si  $\gamma_A \gamma_B = -1$ , la seva correlació és imparella i, per tant, s'anul·la a l'instant inicial.

## D.2 Funcions de correlació temporal i el seu espectre

Normalment, però, una funció de correlació temporal s'acostuma a definir com la correlació entre fluctuacions, això és,

$$C_{AB}(t) = \langle \delta A(t) \delta B^*(0) \rangle = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B^*(0) - \langle B^* \rangle] \rangle = \langle A(t)B^*(0) \rangle - \langle A \rangle \langle B^* \rangle. \quad (\text{D.12})$$

Així, en el cas habitual de variables que després d'un temps prou gran estan completament descorrelacionades,  $\langle A(\infty)B^*(0) \rangle \rightarrow \langle A \rangle \langle B^* \rangle$ ,  $C_{AB}(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  i es pot calcular la integral de la seva transformada de Fourier, és a dir, l'espectre de la correlació,

$$C_{AB}(\omega) = F[C_{AB}(t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (\text{D.13})$$

la transformada inversa del qual és

$$C_{AB}(t) = F^{-1}[C_{AB}(\omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega. \quad (\text{D.14})$$

Tenint en compte la definició de delta de Dirac (veure l'Apèndix B), l'espectre de  $\langle A(t)B^*(0) \rangle$  és

$$F[\langle A(t)B^*(0) \rangle] = C_{AB}(\omega) + \langle A \rangle \langle B^* \rangle \delta(\omega). \quad (\text{D.15})$$

És a dir, excepte per  $\omega = 0$ , coincideix amb el de  $C_{AB}(t)$ .

El teorema de les correlacions implica que

$$C_{AB}(\omega) = 2\pi \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [\delta A(\omega)]_T [\delta B^*(\omega)]_T \rangle, \quad (\text{D.16})$$

on

$$[\delta A(\omega)]_T = \frac{1}{2\pi} \int_{-T/2}^{T/2} \delta A(t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{D.17})$$

es pot considerar com la transformada de la funció  $\delta A(t)$  definida només per un interval de temps  $T$ . Si considerem  $C_{AB}(t)$  com la mitjana temporal de l'equació (D.7), no cal incloure els *brackets* en l'expressió anterior. En canvi, si considerem  $C_{AB}(t)$  com una mitjana en un col·lectiu, s'han d'incloure. En aquest segon cas els *brackets* indiquen que s'ha de fer la mitjana de les funcions  $[\delta A(\omega)]_T$  obtingudes per a totes les configuracions inicials possibles.

El moment d'ordre  $n$  de l'espectre d'una correlació és

$$\langle \omega^n C_{AB}(\omega) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n C_{AB}(\omega) d\omega = i^n C_{AB}^{(n)}(t=0), \quad (\text{D.18})$$

on  $C_{AB}^{(n)}(t)$  és la derivada enèsima de  $C_{AB}(t)$ . En particular, el moment d'ordre zero coincideix amb el valor de la funció de correlació a l'instant inicial i l'indiquem mitjançant

$$C_{AB}^0 = C_{AB}(t=0) = \langle \omega^0 C_{AB}(\omega) \rangle. \quad (\text{D.19})$$

Quan  $C_{AB}^0 \neq 0$ , les funcions de correlació i els seus espectres s'acostumen a visualitzar normalitzats de la manera següent,

$$\psi_{AB}(t) = \frac{C_{AB}(t)}{C_{AB}^0} \rightarrow \psi_{AB}(\omega) = \frac{C_{AB}(\omega)}{C_{AB}^0} \quad (C_{AB}^0 \neq 0), \quad (\text{D.20})$$

i els moments normalitzats són

$$\langle \omega^n \psi_{AB}(\omega) \rangle = \frac{\langle \omega^n C_{AB}(\omega) \rangle}{C_{AB}^0} \quad (C_{AB}^0 \neq 0). \quad (\text{D.21})$$

Com que les funcions d'autocorrelació sempre són diferents de zero en l'instant inicial, sempre es poden normalitzar d'aquesta manera. Ara bé, algunes funcions de correlació creuades són nul·les per a  $t=0$  i, per tant, no es pot aplicar la normalització anterior. Aleshores una normalit-



zació alternativa, més convenient perquè sempre es pot aplicar, és

$$\bar{C}_{AB}(t) = \frac{C_{AB}(t)}{\sqrt{C_{AA}^0 C_{BB}^0}} \rightarrow \bar{C}_{AB}(\omega) = \frac{C_{AB}(\omega)}{\sqrt{C_{AA}^0 C_{BB}^0}}, \quad (\text{D.22})$$

i els moments normalitzats són

$$\langle \omega^n \rangle = \langle \omega^n \bar{C}_{AB}(\omega) \rangle = \frac{\langle \omega^n C_{AB}(\omega) \rangle}{\sqrt{C_{AA}^0 C_{BB}^0}}, \quad (\text{D.23})$$

que en el cas de funcions d'autocorrelació coincideix amb l'anterior normalització. La desigualtat de Schwartz implica

$$|\text{Re}[\bar{C}_{AB}(t)]| < 1. \quad (\text{D.24})$$

### D.3 Funcions de correlació temporal reals i parelles

La combinació de les relacions (D.8) i (D.11) permet escriure

$$C_{AB}(t) = \gamma_A \gamma_B C_{AB}(-t) = \gamma_A \gamma_B C_{BA}^*(t), \quad (\text{D.25})$$

d'on és immediat deduir que les funcions d'autocorrelació són reals i parelles,

$$C_{AA}(t) = C_{AA}(-t) = C_{AA}^*(t). \quad (\text{D.26})$$

En el cas  $\gamma_A \gamma_B = 1$ , la relació (D.25) implica que les correlacions creuades entre dues variables reals, a més a més de ser reals, són parelles i commuten,

$$C_{AB}(t) = C_{AB}(-t) = C_{BA}(t) \quad (A \text{ i } B \text{ reals amb } \gamma_A \gamma_B = 1), \quad (\text{D.27})$$

i que la suma  $C_{AB}(t) + C_{BA}(t)$  també és una funció real i parella que satisfà

$$C_{AB}(t) + C_{BA}(t) = 2 \text{Re}[C_{AB}(t)] = 2 \text{Re}[C_{AB}(-t)] = 2 \text{Re}[C_{BA}(t)] \quad (\gamma_A \gamma_B = 1). \quad (\text{D.28})$$

La transformada d'una funció de correlació real i parella també és una funció real i parella,

$$C_{AB}(\omega) = C_{AB}(-\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty C_{AB}(t) \cos(\omega t) dt, \quad (\text{D.29})$$

i la d'una autocorrelació, a més a més, sempre és positiva,

$$C_{AA}(\omega) = C_{AA}(-\omega) = 2\pi \lim_{T \rightarrow \infty} \langle [\delta A(\omega)]_T^2 \rangle \geq 0. \quad (\text{D.30})$$

Per tant, en el cas de funcions de correlació reals i parelles, els moments d'ordre parell són reals i els d'ordre imparell són nuls, de manera que es pot escriure

$$\langle \omega^{2p} C_{AB} \rangle = (-1)^p C_{AB}^{(2p)}(t=0) \quad \text{i} \quad \langle \omega^{2p+1} C_{AB} \rangle = C_{AB}^{(2p+1)}(t=0) = 0. \quad (\text{D.31})$$

En els sistemes que les partícules interactuen mitjançant un potencial continu, el seu hamiltonià és diferenciable i es pot fer una expansió de Taylor de les  $C_{AB}(t)$  per a temps curts. En el cas de funcions de correlació reals i parelles, com que els moments d'ordre imparell són nuls, la seva expansió a temps curts és

$$C_{AB}(t) = \sum_p C_{AB}^{(2p)}(t=0) \frac{t^{2p}}{(2p)!} = C_{AB}(t=0) \sum_p (-1)^p \langle \omega_{AB}^{2p} \rangle \frac{t^{2p}}{(2p)!}. \quad (\text{D.32})$$

## D.4 Correlacions de variacions temporals

Un tipus de correlació diferent a la que hem considerat fins ara és aquella en la qual intervenen les variacions de variables dinàmiques durant un interval de temps  $t$ ,

$$\Delta A(t) = A(t) - A(0). \quad (\text{D.33})$$

Aleshores, la funció de correlació entre variacions temporals es defineix com

$$Q_{AB}(t) = \langle \Delta A(t) \Delta B^*(t) \rangle = \langle [A(t) - A(0)][B^*(t) - B^*(0)] \rangle, \quad (\text{D.34})$$

on els *brackets* indiquen mitjanes temporals o en un col·lectiu. En el cas d'una autocorrelació,

$$Q_{AA}(t) = \langle |\Delta A(t)|^2 \rangle, \quad (\text{D.35})$$

aquesta funció s'anomena **variació quadràtica mitjana** de la variable  $A$ .

Es pot demostrar [Hansen-McDonald 1986, Balucani-Zoppi 1994] que

$$\langle \Delta A(t) \Delta B^*(t) \rangle = 2t \int_0^t (1-t'/t) \langle \dot{A}(t') \dot{B}^* \rangle dt', \quad (\text{D.36})$$

on  $\dot{A}(t)$  i  $\dot{B}^*$  son les derivades primeres de  $A(t)$  i  $B^*$ . Per tant, el pendent de  $Q_{AB}(t)$  en el límit de temps prou grans satisfà

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta A(t) \Delta B^*(t) \rangle}{t} = 2 \int_0^\infty \langle \dot{A}(t) \dot{B}^* \rangle dt. \quad (\text{D.37})$$

## D.5 Funcions de correlació de velocitats

La dinàmica individual d'una partícula a nivell microscòpic es pot descriure mitjançant la **funció d'autocorrelació de velocitats individuals** o *self* que en sistemes isòtrops es defineix com

$$\Lambda_a^s(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{u}_{i_a}(t) \cdot \vec{u}_{i_a}(0) \rangle = \frac{1}{3} \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i_a}^{N_a} \vec{u}_{i_a}(t) \cdot \vec{u}_{i_a}(0) \right\rangle. \quad (\text{D.38})$$

Alguns autors no inclouen el factor 1/3 en la definició d'aquesta funció. En l'instant inicial

$$\Lambda_a^s(0) = \frac{1}{3} \langle u_{i_a}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_a} = u_{0a}^2, \quad (\text{D.39})$$

on  $u_{0a}^2$  és la velocitat tèrmica (que no s'ha de confondre amb la velocitat quadràtica mitjana  $\langle u_{i_a}^2 \rangle$ ) i  $\Lambda_a^s(t)$  s'acostuma a representar normalitzada de la forma següent

$$C_a^s(t) = \frac{\Lambda_a^s(t)}{\Lambda_a^s(0)} = \frac{m_a}{k_B T} \Lambda_a^s(t) = \frac{\Lambda_a^s(t)}{u_{0a}^2}. \quad (\text{D.40})$$

D'altra banda, per a temps prou llargs les velocitats estan descorrelacionades,  $C_a^s(t \rightarrow \infty) = 0$ , la qual cosa garanteix l'existència de la transformada de Fourier de  $C_a^s(t)$ . Tenint en compte que  $C_a^s(t)$  és una funció real i parella, la seva transformada es pot expressar com

$$C_a^s(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_a^s(t) \exp(i\omega t) dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} C_a^s(t) \cos(\omega t) dt. \quad (\text{D.41})$$

La velocitat mitjana de les partícules de l'espècie  $a$ ,

$$\tilde{u}_a(t) = \frac{1}{N_a} \sum_{i_a}^{N_a} \tilde{u}_{i_a}(t), \quad (\text{D.42})$$

coincideix amb la velocitat del centre masses de les partícules d'aquesta espècie. Les correlacions entre velocitats mitjanes, a diferència de les autocorrelacions de velocitats individuals, depenen del sistema de referència que es consideri [Trullàs–Padró, 1993]. En canvi la **funció d'autocorrelació de la velocitat relativa entre els centres de masses de dues espècies**,

$$\Lambda_{ab}(t) = \frac{x_a x_b}{3} N \langle [\tilde{u}_a(t) - \tilde{u}_b(t)] \cdot [\tilde{u}_a(0) - \tilde{u}_b(0)] \rangle, \quad (\text{D.43})$$

és independent del sistema de referència. És obvi que pel cas  $a = b$  aquesta funció és nul·la,  $\Lambda_{aa}(t) = 0$ . Si se separen les contribucions *self* i *distinct*, aquesta funció es pot expressar com

$$\Lambda_{ab}(t) = x_b \Lambda_a^s(t) + x_a \Lambda_b^s(t) + x_a x_b \Lambda_{ab}^d(t), \quad (\text{D.44})$$

on  $\Lambda_{ab}^d(t)$  inclou tots les correlacions creuades entre velocitats de partícules diferents, siguin o no de la mateixa espècie. Cal destacar que, encara que les funcions de correlació de velocitats de dues partícules diferents depenen del sistema de referència,  $\Lambda_{ab}^d(t)$  és una combinació d'aquestes funcions que no hi depèn. Es pot demostrar [Trullàs–Padró, 1993] que en l'instant inicial

$$\Lambda_{ab}^d(0) = 0 \quad (\text{D.45})$$

$$i \quad \Lambda_{ab}(0) = x_b \Lambda_a^s(0) + x_a \Lambda_b^s(0) = k_B T \frac{x_a m_a + x_b m_b}{m_a m_b}. \quad (\text{D.46})$$

La funció  $\Lambda_{ab}(t)$  es pot normalitzar de la forma següent

$$C_{ab}(t) = \frac{\Lambda_{ab}(t)}{\Lambda_{ab}(0)}, \quad (\text{D.47})$$

i la contribució *distinct* a aquesta funció normalitzada és

$$\delta_{ab}(t) = \frac{x_a x_b \Lambda_{ab}^d(t)}{\Lambda_{ab}(0)}. \quad (\text{D.48})$$

Ambdues funcions s'anul·len per a temps prou llargs.

En els sistemes iònics el corrent de càrrega és

$$\vec{j}_z(t) = \sum_i^N z_i \vec{u}_i(t) = \sum_a^v z_a N_a \vec{u}_a(t) \quad (\text{D.49})$$

i la funció d'autocorrelació del corrent de càrrega és

$$\Lambda_{zz}(t) = \frac{1}{3} \frac{1}{N} \langle \vec{j}_z(t) \cdot \vec{j}_z(0) \rangle. \quad (\text{D.50})$$

En els sistemes iònics binaris que macroscòpicament són neutres,

$$\bar{z} = x_+ z_+ + x_- z_- = 0, \quad (\text{D.51})$$

de manera que

$$z^2 = x_+ z_+^2 + x_- z_-^2 = -z_+ z_- \quad (\text{D.52})$$

$$i \quad \Lambda_{zz}(t) = z^2 \Lambda_{+-}(t). \quad (\text{D.53})$$

Atés que  $\Lambda_{zz}(t)$  és una autocorrelació, i per tant real i parella, la seva transformada de Fourier es pot expressar com

$$\Lambda_{zz}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \Lambda_{zz}(t) \cos(\omega t) dt. \quad (\text{D.54})$$

## D.6 Funcions de correlació entre desplaçaments

El desplaçament quadràtic mitjà individual o *self* d'una partícula és

$$Q_a^s(t) = \frac{1}{3} \langle r_{i_a}^2(t) \rangle = \frac{1}{3} \langle |\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{i_a}(0)|^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i_a}^{N_a} |\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{i_a}(0)|^2 \right\rangle. \quad (\text{D.55})$$

Com en el cas de les funcions de correlació de velocitats, alguns autors no inclouen el factor 1/3 en la definició d'aquesta funció. Òbviament, aquesta funció és nul·la en l'instant inicial. Tenint en compte la relació (D.36) tenim

$$Q_a^s(t) = 2 \int_0^t (t-t') \Lambda_a^s(t') dt'. \quad (\text{D.56})$$

La posició del centre de masses de les partícules de l'espècie  $a$  és

$$\bar{r}_a(t) = \frac{1}{N_a} \sum_{i_a}^{N_a} \bar{r}_{i_a}(t) \quad (\text{D.57})$$

i la variació quadràtica mitjana de la posició relativa dels centres de masses de dues espècies es defineix com

$$Q_{ab}(t) = \frac{x_a x_b}{3} N \langle |\bar{r}_a(t) - \bar{r}_b(t) - [\bar{r}_a(0) - \bar{r}_b(0)]|^2 \rangle, \quad (\text{D.58})$$

que es pot expressar en una combinació de contribucions *self* i *distinct* anàloga a la de  $\Lambda_{ab}(t)$ ,

$$Q_{ab}(t) = x_b Q_a^s(t) + x_a Q_b^s(t) + x_a x_b Q_{ab}^d(t). \quad (\text{D.59})$$

És obvi que aquesta funció és nul·la en l'instant inicial i que pel cas  $a = b$  és nul·la en qualsevol instant,  $Q_{aa}(t) = 0$ . D'acord amb la relació (D.36) tenim

$$Q_{ab}(t) = 2 \int_0^t (t-t') \Lambda_{ab}(t') dt'. \quad (\text{D.60})$$

En els sistemes iònics el centre de càrrega és

$$\bar{r}_z(t) = \sum_i^N z_i \bar{u}_i(t) = \sum_a^v z_a N_a \bar{r}_a(t) \quad (\text{D.61})$$

i el desplaçament quadràtic mitjà del centre de càrrega és

$$Q_{zz}(t) = \frac{1}{3} \frac{1}{N} \langle |\bar{r}_z(t) - \bar{r}_z(0)|^2 \rangle. \quad (\text{D.62})$$

i satisfà

$$Q_a^s(t) = 2 \int_0^t (t-t') \Lambda_a^s(t') dt'. \quad (\text{D.63})$$

En els sistemes iònics binaris que macroscòpicament són neutres,

$$Q_{zz}(t) = z^2 Q_{+-}(t). \quad (\text{D.64})$$

## D.7 Coeficients de transport

Els coeficients de transport macroscòpics que relacionen la resposta lineal d'un sistema a una pertorbació feble es poden determinar a partir del pendent en el règim hidrodinàmic (en el límit de temps molt grans) d'una funció de correlacions de variacions temporals. L'expressió general d'aquestes relacions, conegudes com **relacions d'Einstein**, és

$$L_{AB} = \alpha \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [A(t) - A(0)][B(t) - B(0)] \rangle}{2t}, \quad (\text{D.65})$$

on  $\alpha$  és el factor de proporcionalitat adequat.

Els coeficients de transport també es poden determinar a partir de la integral d'una funció de correlació temporal entre les fluctuacions de dues variables dinàmiques. Tenint en compte les equacions (D.37) i (D.65), l'expressió d'aquestes relacions, anomenades de forma general com **relacions de Green-Kubo**, és

$$L_{AB} = \alpha \int_0^\infty \langle \dot{A}(t) \dot{B}(0) \rangle dt. \quad (\text{D.66})$$

En particular, el **coeficient d'autodifusió** o coeficient de difusió *self* és

$$D_a^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Q_a^s(t)}{2t} = \int_0^\infty \Lambda_a^s(t) dt = \frac{k_B T}{m_a} \int_0^\infty C_a^s(t) dt = \pi \frac{k_B T}{m_a} \lim_{\omega \rightarrow 0} C_a^s(\omega) \quad (\text{D.67})$$

i la **conductivitat** en un sistema iònic és

$$\sigma = \frac{\rho e^2}{k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Q_{zz}(t)}{2t} = \frac{\rho e^2}{k_B T} \int_0^\infty \Lambda_{zz}(t) dt. \quad (\text{D.68})$$

En el cas de sistemes binaris macroscòpicament neutres ( $\bar{z} = x_+ z_+ + x_- z_- = 0$ ) la conductivitat també es pot escriure com

$$\sigma = \frac{\rho e^2}{k_B T} z^2 D_{+-}, \quad (\text{D.69})$$

on

$$D_{+-} = \int_0^\infty \Lambda_{+-}(t) dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Q_{+-}(t)}{2t} \quad (\text{D.70})$$

és un coeficient que es pot descompondre en contribucions *self* i *distinct* de la forma següent

$$D_{+-} = x_- D_+^s + x_+ D_-^s + x_+ x_- D_{+-}^d \quad (\text{D.71})$$

amb

$$D_{+-}^d = \int_0^\infty \Lambda_{+-}^d(t) dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Q_{+-}^d(t)}{2t}. \quad (\text{D.72})$$

Una expressió alternativa és

$$\sigma = \sigma_{NE}(1 - \Delta), \quad (\text{D.73})$$

on

$$\sigma_{NE} = \frac{\rho e^2}{k_B T} (x_+ z_+^2 D_+^s + x_- z_-^2 D_-^s) \quad (\text{D.74})$$

és l'aproximació de Nernst-Einstein i

$$\Delta = -\frac{x_+ x_- D_{+-}^d}{x_- D_+^s + x_+ D_-^s} = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_{NE}}. \quad (\text{D.75})$$





## Apèndix E

### Correlacions espàcio-temporals i dinàmica col·lectiva

La dinàmica col·lectiva d'un sistema homogeni en equilibri s'acostuma a descriure mitjançant funcions de correlació espàcio-temporals entre fluctuacions locals de densitat i les seves transformades de Fourier espacials i temporals anomenades factors d'estructura dinàmics. La transformada espacial és igual a la correlació temporal entre les components de les fluctuacions locals de densitat a l'espai recíproc i s'anomena funció de *scattering* intrínseca. La dinàmica col·lectiva també es pot descriure mitjançant funcions de correlació temporal entre corrents de partícules a l'espai recíproc i els seus espectres.

## E.1 Funcions de van-Hove parcials

La densitat local de partícules d'una espècie  $\alpha$  definida en l'apèndix C és una variable dinàmica que en un instant  $t_0$  ve donada per

$$\rho_a(\vec{R}, t_0) = \sum_{i_a=1}^{N_a} \rho_{i_a}^s(\vec{R}, t_0) = \sum_{i_a=1}^{N_a} \delta[\vec{R} - \vec{r}_{i_a}(t_0)], \quad (\text{E.1})$$

on  $\rho_{i_a}^s(\vec{R}, t_0) = \delta[\vec{R} - \vec{r}_{i_a}(t_0)]$  és la densitat local instantània de la partícula  $i_a$ .

En els sistemes homogenis en equilibri, les mitjanes estadístiques (temporal o en un col·lectiu) i espacial de  $\rho_a(\vec{R}, t_0)$  coincideixen amb  $\rho_a$ . A més a més, la mitjana estadística en un col·lectiu del producte  $\rho_a(\vec{R} + \vec{r}, t_0 + t) \rho_b(\vec{R}, t_0)$  és la mateixa per a tots els punts  $\vec{R}$  i tots els instants  $t_0$ , en particular per a  $\vec{R} = \vec{0}$  i  $t_0 = 0$ , de manera que

$$\begin{aligned} \langle \rho_a(\vec{r}, t) \rho_b(\vec{0}, 0) \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt_0 \frac{1}{V} \iiint_V d\vec{R} \langle \rho_a(\vec{R} + \vec{r}, t_0 + t) \rho_b(\vec{R}, t_0) \rangle = \\ &= \left\langle \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt_0 \frac{1}{V} \iiint_V d\vec{R} \rho_a(\vec{R} + \vec{r}, t_0 + t) \rho_b(\vec{R}, t_0) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

És a dir,  $\langle \rho_a(\vec{r}, t) \rho_b(\vec{0}, 0) \rangle$  coincideix amb la mitjana estadística de les correlacions espacio-temporals de les dues densitats. Aquesta correlació mitjana s'acostuma a descriure mitjançant la funció de van-Hove parcial definida com

$$G_{ab}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{\langle \rho_a(\vec{r}, t) \rho_b(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho}. \quad (\text{E.3})$$

De forma anàloga a les funcions de correlació de densitats parcials,  $G_{ab}(\vec{r})$ , definides a l'apèndix C, les funcions de van-Hove parcials també es poden expressar com la suma d'una contribució *self* i una *distinct*, això és,

$$G_{ab}(\vec{r}, t) = \delta_{ab} G_a^s(\vec{r}, t) + G_{ab}^d(\vec{r}, t) \quad (\text{E.4})$$

on la contribució *self*, anomenada **funció de van-Hove self**, ve donada per

$$G_a^s(\vec{r}, t) = \langle \rho_a^s(\vec{r}, t) \rho_a^s(\vec{0}, 0) \rangle = \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i_a}^{N_a} \delta[\vec{r} - (\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{i_a}(0))] \right\rangle \quad (\text{E.5})$$

i la *distinct* per

$$G_{ab}^d(\vec{r}, t) = G_{ab}(\vec{r}, t) - \delta_{ab} G_a^s(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a}^{N_a} \sum_{j_b \neq i_a}^{N_b} \delta[\vec{r} - (\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{j_b}(0))] \right\rangle. \quad (\text{E.6})$$

En l'instant inicial

$$G_{ab}(\vec{r}, 0) = G_{ab}(\vec{r}) = \delta_{ab} \delta(\vec{r}) + \sqrt{x_a x_b} \rho g_{ab}(\vec{r}). \quad (\text{E.7})$$

En el límit termodinàmic, la mitjana espacial de  $G_{ab}(\vec{r}, t)$  coincideix amb el seu valor a distàncies o temps molt grans, i val

$$\frac{1}{V} \iiint_V G_{ab}(\vec{r}, t) d\vec{r} = G_{ab}(r \rightarrow \infty, t) = G_{ab}(\vec{r}, t \rightarrow \infty) = \sqrt{x_a x_b} \rho, \quad (\text{E.8})$$

mentre que la mitjana espacial de  $G_a^s(\vec{r}, t)$  i els seus valors límits s'anul·len.

## E.2 Funcions de *scattering* intermèdies parcials

Si es consideren les fluctuacions instantànies de les densitats locals,

$$\delta\rho_a(\vec{R}, t_0) = \rho_a(\vec{R}, t_0) - \rho_a, \quad (\text{E.9})$$

les funcions de les seves correlacions espàcio-temporals mitjanes són iguals a les variacions de  $G_{ab}(\vec{r}, t)$  respecte a la seva mitjana espacial,

$$\frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{\langle \delta\rho_a(\vec{r}, t) \delta\rho_b(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = G_{ab}(\vec{r}, t) - \sqrt{x_a x_b} \rho. \quad (\text{E.10})$$

La transformada de Fourier espacial d'aquesta funció és una funció de correlació temporal anomenada **funció de *scattering* intermèdia parcial**, que, d'acord amb el teorema de les correlacions espacials, és

$$F_{ab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \delta\rho_a(\vec{k}, t) \delta\rho_b(-\vec{k}, 0) \rangle, \quad (\text{E.11})$$

on

$$\delta\rho_a(\vec{k}, t) = \rho_a(\vec{k}, t) - \rho_a (2\pi)^3 \delta(\vec{k}), \quad (\text{E.12})$$

són les components de Fourier a l'espai recíproc de les fluctuacions instantànies de la densitat

local de partícules de l'espècie  $\alpha$ . Tenint en compte que

$$\rho_a(\vec{k}, t) = \sum_{i_a}^{N_a} \rho_{i_a}(\vec{k}, t) = \sum_{i_a}^{N_a} \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{i_a}(t)], \quad (\text{E.13})$$

veiem que, excepte per a  $\vec{k} = 0$ , també es pot escriure

$$F_{ab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \left[ \sum_{i_a}^{N_a} \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{i_a}(t)] \right] \left[ \sum_{j_b}^{N_b} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_{j_b}(0)] \right] \right\rangle \quad (\text{per a } \vec{k} \neq \vec{0}). \quad (\text{E.14})$$

Per a  $\vec{k} = 0$  aquesta funció és la transformada de Fourier espacial de  $G_{ab}(\vec{r}, t)$ , que és igual a  $F_{ab}(\vec{k}, t) + \sqrt{x_a x_b} \rho(2\pi)^3 \delta(\vec{k})$ .

Les funcions  $F_{ab}(\vec{k}, t)$  també es poden descompondre en un terme *self* i un *distinct*,

$$F_{ab}(\vec{k}, t) = \delta_{ab} F_a^s(\vec{k}, t) + F_{ab}^d(\vec{k}, t), \quad (\text{E.15})$$

on la contribució *self*, anomenada funció de scattering incoherent intermèdia o, també, **funció de scattering intermèdia self**, és

$$F_a^s(\vec{k}, t) = \langle \rho_{i_a}^s(\vec{k}, t) \rho_{i_a}^s(-\vec{k}, 0) \rangle = \frac{1}{N_a} \left\langle \sum_{i_a}^{N_a} \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{i_a}(0))] \right\rangle \quad (\text{E.16})$$

i la *distinct* és

$$F_{ab}^d(\vec{k}, t) = F_{ab}(\vec{k}, t) - \delta_{ab} F_a^s(\vec{k}, t). \quad (\text{E.17})$$

Per a temps prou llargs els tres tipus de funcions s'anul·len, i en l'instant inicial

$$F_{ab}(\vec{k}, 0) = S_{ab}(\vec{k}) \quad \text{i} \quad F_a^s(\vec{k}, 0) = 1. \quad (\text{E.18})$$

D'altra banda, tenint en compte que  $S_{ab}(k \rightarrow \infty) = \delta_{ab}$  i que per a qualsevol  $k$   $F_a^s(k, 0) = 1$ , la desigualtat de Schwartz implica que per a  $k$  prou grans la contribució *distinct* és negligible i

$$F_{ab}(k \rightarrow \infty, t) \rightarrow \delta_{ab} F_a^s(k \rightarrow \infty, t). \quad (\text{E.19})$$

Totes aquestes funcions són parelles en  $t$  perquè són correlacions de variables dinàmiques amb la mateixa paritat (vegeu l'apèndix D) i, en els sistemes isòtrops, només depenen del mòdul de  $\vec{k}$ . A més a més, les autocorrelacions  $F_{aa}(k, t)$  i  $F_a^s(k, t)$  són funcions reals i positives (o nul·les per a temps prou llargs), mentre que les funcions  $F_{ab}(k, t)$ , amb  $a \neq b$ , són complexes. En l'ins-

tant inicial, però, totes són reals,  $F_{ab}(k,0) = S_{ab}(k)$ . Ara bé, mentre que  $S_{aa}(k)$  sempre és positiu,  $S_{ab}(k)$  pot ser negatiu o zero. Per això, les funcions  $F_{ab}(k,t)$  les representem normalitzades de la forma següent,

$$\bar{F}_{ab}(k,t) = \frac{F_{ab}(k,t)}{\sqrt{S_{aa}(k)S_{bb}(k)}}. \quad (\text{E.20})$$

A més a més, en el cas  $a \neq b$  només representem la part real,

$$\text{Re}[\bar{F}_{ab}(k,t)] = \text{Re}[\bar{F}_{ba}(k,t)] = \frac{1}{2}[\bar{F}_{ab}(k,t) + \bar{F}_{ba}(k,t)]. \quad (\text{E.21})$$

Pel que fa  $F_a^s(\vec{k},t)$  no cal normalitzar-la ja que  $F_a^s(\vec{k},0) = 1$ . D'altra banda, cal remarcar que en el límit de  $k$  tendint a zero la funció de *scattering* intermèdia *self* i la funció d'autocorrelació de velocitats individuals satisfan la relació següent [Balucani i Zoppi, 1994]

$$\Lambda_a^s(t) = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} \frac{d^2 F_a^s(k,t)}{dt^2}. \quad (\text{E.22})$$

### E.3 Factors d'estructura dinàmics parcials

Experimentalment es pot obtenir informació de la dinàmica col·lectiva i individual en un sistema mitjançant difracció inelàstica de neutrons. Els resultats d'aquests experiments estan relacionats amb les transformades de Fourier espàcio-temporals de les funcions de van-Hove, que són les transformades de Fourier temporals de les funcions de *scattering* intermèdies.

La transformada de Fourier temporal de  $F_{ab}(k,t)$ , és a dir, l'espectre de la correlació temporal entre les components de Fourier a l'espai recíproc de les fluctuacions instantànies de les densitats locals de partícules, s'anomena **factor d'estructura dinàmic parcial** i és

$$\begin{aligned} S_{ab}(\vec{k},\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{ab}(\vec{k},t) \exp(i\omega t) dt = \\ &= 2\pi \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [\delta\rho_a(\vec{k},\omega)]_T [\delta\rho_b(-\vec{k},-\omega)]_T \rangle \end{aligned} \quad (\text{E.23})$$

$$\text{on} \quad [\delta\rho_a(\vec{k},\omega)]_T = \frac{1}{2\pi} \int_{-T/2}^{T/2} \delta\rho_a(\vec{k},t) \exp(i\omega t) dt. \quad (\text{E.24})$$

De nou,  $S_{ab}(\vec{k}, \omega)$  es pot descompondre en un terme *self* i un *distinct*,

$$S_{ab}(\vec{k}, \omega) = \delta_{ab} S_a^s(\vec{k}, \omega) + S_{ab}^d(\vec{k}, \omega), \quad (\text{E.25})$$

on el **factor d'estructura dinàmic *self*** és

$$S_a^s(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_a^s(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt = 2\pi \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [\rho_{i_a}^s(\vec{k}, \omega)]_T [\rho_{i_a}^s(-\vec{k}, -\omega)]_T \rangle \quad (\text{E.26})$$

$$\text{i} \quad S_{ab}^d(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{ab}^d(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt = S_{ab}(\vec{k}, \omega) - \delta_{ab} S_a^s(\vec{k}, \omega). \quad (\text{E.27})$$

De nou, per a valors de  $k$  prou grans la contribució *distinct* és negligible i

$$S_{ab}(k \rightarrow \infty, \omega) \rightarrow \delta_{ab} S_a^s(k \rightarrow \infty, \omega). \quad (\text{E.28})$$

Totes aquestes funcions són parelles en  $\omega$  (són la transformada de funcions parelles en  $t$ ) i, en els sistemes isòtrops, només depenen del mòdul de  $\vec{k}$ . A més a més,  $S_{aa}(k, \omega)$  i  $S_a^s(k, \omega)$  són reals i positives.

D'acord amb el teorema de Parseval, el moment d'ordre zero de  $S_{ab}(k, \omega)$  és

$$\langle \omega^0 S_{ab}(k, \omega) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} S_{ab}(k, \omega) d\omega = F_{ab}(k, 0) = S_{ab}(k) \quad (\text{E.29})$$

i les funcions  $S_{ab}(k, \omega)$  normalitzades són els espectres de les  $F_{ab}(k, t)$  normalitzades, això és,

$$\bar{S}_{ab}(k, \omega) = \frac{S_{ab}(k, \omega)}{\sqrt{S_{aa}(k) S_{bb}(k)}}. \quad (\text{E.30})$$

Quan  $a \neq b$  la part real és

$$\text{Re}[\bar{S}_{ab}(k, \omega)] = \text{Re}[\bar{S}_{ba}(k, \omega)] = \frac{1}{2} [\bar{S}_{ab}(k, \omega) + \bar{S}_{ba}(k, \omega)]. \quad (\text{E.31})$$

Pel que fa a la contribució *self* no cal normalitzar-la. D'altra banda, tenint en compte la relació entre la transformada de Fourier d'una funció i les seves derivades, la relació (E.22) implica

$$\Lambda_a^s(\omega) = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{k^2} S_a^s(k, \omega), \quad (\text{E.32})$$

de manera que el coeficient d'autodifusió també es pot expressar com

$$D_a^s = \pi \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{k^2} S_a^s(k, \omega). \quad (\text{E.33})$$

## E.4 Correlacions entre corrents parcials de partícules

El comportament dinàmic d'un sistema també es pot descriure mitjançant correlacions dels corrents associats a les densitats locals. Atès que el nombre de partícules es conserva, s'ha de satisfer l'equació de continuïtat

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho_a(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_a(\vec{R}, t) \quad (\text{E.34})$$

on

$$\vec{j}_a(\vec{R}, t) = \sum_{i_a}^{N_a} \vec{u}_{i_a}(t) \delta[\vec{R} - \vec{r}_{i_a}(t)] \quad (\text{E.35})$$

és el **corrent local de partícules** de l'espècie  $a$ . A l'espai recíproc, l'equació de continuïtat és

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho_a(\vec{k}, t) = -i\vec{k} \cdot \vec{j}_a(\vec{k}, t) = -ik j_{La}(\vec{k}, t) \quad (\text{E.36})$$

on

$$\vec{j}_a(\vec{k}, t) = \sum_{i_a}^{N_a} \vec{u}_{i_a}(t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{i_a}(t)] \quad (\text{E.37})$$

és el corrent de partícules a l'espai recíproc. Aquest vector es pot descompondre com la suma d'un vector paral·lel a  $\vec{k}$ , anomenat **corrent longitudinal de partícules** de l'espècie  $a$ ,

$$\vec{j}_{La}(\vec{k}, t) = j_{La}(\vec{k}, t) \hat{k} \quad \text{amb} \quad \hat{k} = \frac{\vec{k}}{k} \quad i \quad j_{La}(\vec{k}, t) = \hat{k} \cdot \vec{j}_a(\vec{k}, t) \quad (\text{E.38})$$

més un vector perpendicular a  $\vec{k}$ , anomenat **corrent transversal de partícules** de l'espècie  $a$ ,

$$\vec{j}_{Ta}(\vec{k}, t) = \vec{j}_a(\vec{k}, t) - \vec{j}_{La}(\vec{k}, t). \quad (\text{E.39})$$

La funció de correlació entre corrents longitudinals de partícules de dues espècies  $a$  i  $b$  (parcial) és defineix com

$$C_{Lab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \vec{j}_{La}(\vec{k}, t) \cdot \vec{j}_{Lb}(-\vec{k}, 0) \rangle = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle j_{La}(\vec{k}, t) j_{Lb}(-\vec{k}, 0) \rangle \quad (\text{E.40})$$

i la funció de correlació entre corrents transversals de partícules (parcial) es defineix com

$$C_{Tab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \vec{j}_{Ta}(\vec{k}, t) \cdot \vec{j}_{Tb}(-\vec{k}, 0) \rangle. \quad (\text{E.41})$$

Cal indicar que alguns autors no inclouen el factor  $(x_a x_b)^{-1/2}$  en les definicions anteriors. Els es-



pectres d'aquestes correlacions són

$$C_{Lab}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{Lab}(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt = 2\pi \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [\vec{j}_{La}(\vec{k}, \omega)]_T \cdot [\vec{j}_{Lb}(-\vec{k}, -\omega)]_T \rangle \quad (\text{E.42})$$

$$C_{Tab}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{Tab}(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt = 2\pi \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [\vec{j}_{Ta}(\vec{k}, \omega)]_T \cdot [\vec{j}_{Tb}(-\vec{k}, -\omega)]_T \rangle \quad (\text{E.43})$$

$$\text{on} \quad [\vec{j}_{Xa}(\vec{k}, \omega)]_T = \frac{1}{2\pi} \int_{-T/2}^{T/2} \vec{j}_{Xa}(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (X = \{L, T\}). \quad (\text{E.44})$$

De nou, les correlacions entre corrents i els seus espectres també són funcions parelles, en  $t$  o  $\omega$  segons el cas, i només depenen del mòdul de  $\vec{k}$  en els sistemes isòtrops.

El valor en l'instant inicial de les funcions de correlació entre corrents o, el que és el mateix, el moment d'ordre zero dels seus espectres, és

$$C_{ab}^0 = C_{Xab}(k, t=0) = \langle \omega^0 C_{Xab}(k, \omega) \rangle = \delta_{\omega 0} \frac{k_B T}{m_a} \quad (X = \{L, T\}). \quad (\text{E.45})$$

Aleshores, aquestes funcions es poden normalitzar de la forma següent,

$$\bar{C}_{Xab}(k, \#) = \frac{C_{Xab}(k, \#)}{\sqrt{C_{aa}^0 C_{bb}^0}} = \frac{\sqrt{m_a m_b}}{k_B T} C_{Xab}(k, \#) \quad (\# = \{t, \omega\}). \quad (\text{E.46})$$

Quan  $a \neq b$ , la part real és

$$\text{Re}[\bar{C}_{Xab}(k, \#)] = \text{Re}[\bar{C}_{Xba}(k, \#)] = \frac{1}{2} [\bar{C}_{Xab}(k, \#) + \bar{C}_{Xba}(k, \#)] \quad (\# = \{t, \omega\}). \quad (\text{E.47})$$

Tenint en compte la relació que satisfan les derivades de les correlacions temporals (veure l'apèndix D), l'equació de continuïtat a l'espai recíproc implica que

$$C_{Lab}(k, t) = -\frac{1}{k^2} \frac{d^2 F_{ab}(k, t)}{dt^2}. \quad (\text{E.48})$$

Alguns autors inclouen un factor  $k^2$  en la definició de les funcions de correlació entre corrents i, aleshores, en la relació anterior no apareix el factor  $1/k^2$ . La transformada de Fourier temporal de l'equació de continuïtat a l'espai recíproc és

$$\omega \delta \rho_a(\vec{k}, \omega) = k j_{La}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{E.49})$$

la qual cosa implica que l'amplitud de la component longitudinal de les ones harmòniques planes amb  $\vec{k}$  i  $\omega$  associades al corrent de partícules de l'espècie  $\alpha$  és proporcional (en un factor  $k/\omega$ ) a l'amplitud de l'ona amb  $\vec{k}$  i  $\omega$  associada a les fluctuacions de la densitat de partícules d'aquesta espècie. L'equació de continuïtat, o bé la relació (E.48), també implica que

$$C_{Lab}(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S_{ab}(k, \omega) \quad (\text{E.50})$$

i, per tant, els seus moments satisfan la relació

$$\langle \omega^n C_{Lab}(k, \omega) \rangle = \frac{1}{k^2} \langle \omega^{n+2} S_{ab}(k, \omega) \rangle. \quad (\text{E.51})$$

## E.5 Fluctuacions de la densitat i corrents de partícules, massa o càrrega

La densitat local d'una propietat  $P$ , com per exemple el nombre de partícules, la massa o la càrrega, és una variable dinàmica que es pot escriure com

$$\rho_P(\vec{R}, t_0) = \sum_a^v p_a \rho_a(\vec{R}, t_0). \quad (\text{E.52})$$

Les fluctuacions instantànies d'aquesta densitat local són

$$\delta\rho_P(\vec{R}, t) = \rho_P(\vec{R}, t) - \rho_P, \quad (\text{E.53})$$

les seves components de Fourier a l'espai recíproc es poden escriure com

$$\delta\rho_P(\vec{k}, t) = \sum_a^v p_a \delta\rho_a(\vec{k}, t) \quad (\text{E.54})$$

i els corrents associats venen donats per

$$\vec{j}_{XP}(\vec{k}, t) = \sum_a^v p_a \vec{j}_{Xa}(\vec{k}, t) \quad (X = \{L, T\}). \quad (\text{E.55})$$

Aleshores, la funció de van-Hove generalitzada a dues propietats  $P$  i  $Q$  és defineix com

$$G_{PQ}(\vec{r}, t) = \frac{\langle \rho_P(\vec{r}, t) \rho_Q(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho}, \quad (\text{E.56})$$

la funció de *scattering* intermèdia corresponent ve donada per

$$F_{PQ}(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho_P(\vec{k}, t) \delta \rho_Q(-\vec{k}, 0) \rangle \quad (\text{E.57})$$

i les funcions de correlació entre els corrents associats són

$$C_{LPQ}(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_{LP}(\vec{k}, t) \cdot \vec{J}_{LQ}(-\vec{k}, 0) \rangle = -\frac{d^2}{dt^2} F_{PQ}(\vec{k}, t) \quad (\text{E.58})$$

$$i \quad C_{TPQ}(\vec{k}, t) = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \langle \vec{J}_{TP}(\vec{k}, t) \cdot \vec{J}_{TQ}(-\vec{k}, 0) \rangle. \quad (\text{E.59})$$

De nou, totes aquestes funcions són parelles, en els sistemes isòtrops només depenen de  $k$  i les autocorrelacions són reals i positives (o nul·les).

De forma anàloga a les correlacions parcials,

$$C_{LPQ}(k, t) = -\frac{1}{k^2} \frac{d^2}{dt^2} F_{PQ}(k, t), \quad (\text{E.60})$$

$$C_{LPQ}(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S_{PQ}(k, \omega) \quad (\text{E.61})$$

$$i \quad \langle \omega^n C_{LPQ}(k, \omega) \rangle = \frac{1}{k^2} \langle \omega^{n+2} S_{PQ}(k, \omega) \rangle \quad (\text{E.62})$$

Totes aquestes funcions de correlació temporal i els seus espectres, que indicarem de forma general amb  $Y_{PQ}$ , es poden expressar com una combinació de funcions parcials  $Y_{ab}$ , iguals a  $F_{ab}(\vec{k}, t)$ ,  $S_{ab}(\vec{k}, \omega)$  o  $C_{xab}(\vec{k}, \#)$  segons el cas, això és,

$$Y_{PQ} = \sum_a^v \sum_b^v \sqrt{x_a x_b} p_a q_b Y_{ab}. \quad (\text{E.63})$$

Aquestes funcions també es poden descompondre en una contribució *self* i una *distinct*.

El moment d'ordre zero de  $S_{PQ}(k, \omega)$  és

$$\langle \omega^0 S_{PQ}(k, \omega) \rangle = F_{PQ}(k, 0) = S_{PQ}(k) \quad (\text{E.64})$$

i el de  $C_{xab}(\vec{k}, \omega)$  és

$$C_{PQ}^0 = \langle \omega^0 C_{XPQ}(k, \omega) \rangle = C_{XPQ}(k, t=0) = k_B T \sum_a^v \frac{x_a p_a q_a}{m_a}. \quad (\text{E.65})$$

Aleshores, aquestes funcions es representen normalitzades de la forma següent,

$$\bar{F}_{PQ}(k, t) = \frac{F_{PQ}(k, t)}{\sqrt{S_{PP}(k) S_{QQ}(k)}}, \quad (\text{E.66})$$

$$\bar{S}_{PQ}(k, \omega) = \frac{S_{PQ}(k, \omega)}{\sqrt{S_{PP}(k) S_{QQ}(k)}} \quad (\text{E.67})$$

$$i \quad \bar{C}_{XPQ}(k, \#) = \frac{C_{XPQ}(k, \#)}{\sqrt{C_{PP}^0 C_{QQ}^0}} \quad (X = \{L, T\}, \# = \{t, \omega\}). \quad (\text{E.68})$$

Quan  $P \neq Q$ , la part real és

$$\text{Re}[\bar{Y}_{PQ}] = \text{Re}[\bar{Y}_{QP}] = \frac{1}{2}[\bar{Y}_{PQ} + \bar{Y}_{QP}]. \quad (\text{E.69})$$

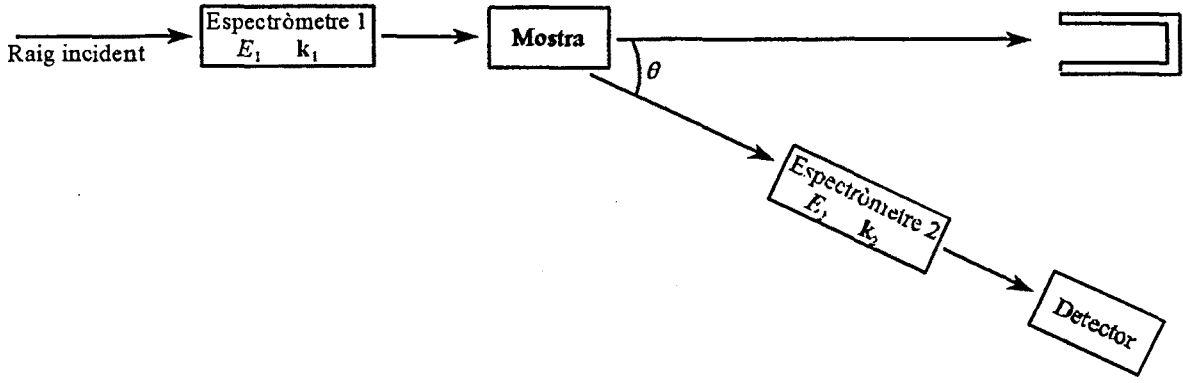
Les propietats  $P$  i  $Q$  que s'acostumen a considerar són el nombre de partícules  $N$ , la massa  $M$  i la càrrega  $Z$  (en unitats fonamentals). En sistemes iònics binaris macroscòpicament neutres, les funcions  $Y_{NN}$ ,  $Y_{ZZ}$  i  $\text{Re}[Y_{NZ}] = \text{Re}[Y_{ZN}]$  satisfan les mateixes relacions que els factors d'estructura de Bhatia-Thornton. Pel que fa a  $Y_{MM}$  i  $Y_{MZ}$  tenim

$$Y_{MM} = x_+ m_+^2 Y_{++} + x_- m_-^2 Y_{--} + 2\sqrt{x_+ x_-} m_+ m_- \text{Re}[Y_{+-}] \quad (\text{E.70})$$

$$\text{Re}[Y_{MZ}] = z\sqrt{x_+ x_-} \left[ m_+ Y_{++} - m_- Y_{--} - \frac{x_+ m_+ - x_- m_-}{\sqrt{x_+ x_-}} \text{Re}[Y_{+-}] \right] \quad (\text{E.71})$$

## E.6 Factors d'estructura dinàmics experimentals

Experimentalment s'obté informació de la dinàmica d'un sistema mitjançant la difracció inelàstica de neutrons. La següent figura mostra l'esquema bàsic d'un experiment de difracció.



Si un feix de neutrons amb un moment lineal  $\hbar\vec{k}_1$  i una energia  $E_1$  incideix sobre una mostra i surt dispersat amb un moment transmès  $\hbar\vec{k}_2$  que forma un angle  $\theta$  amb l'incident i una energia  $E_2$ . Aleshores, el moment i energia transmesos són

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_2 - \hbar\vec{k}_1 \quad (\text{E.72})$$

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \quad (\text{E.73})$$

La secció eficaç de dispersió per nucli i per unitat d'angle sòlid,  $d\Omega$ , i d'energia,  $dE_2$ , és pot separar dos termes, l'incoherent o *self* (relacionat amb les ones dispersades només per un nucli, sense que es produeixin interferències amb les dels altres) i el coherent (relacionat amb les interferències d'ones dispersades per nuclis diferents de la mateixa espècie),

$$\frac{1}{N} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_2} = \frac{1}{N} \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{N} \frac{1}{\hbar} \frac{k_2}{k_1} [B_{\text{inc}}(k, \omega) + B_{\text{coh}}(k, \omega)], \quad (\text{E.74})$$

amb 
$$B_{\text{inc}}(k, \omega) = \sum_a^v x_a b_{\text{inc } a}^2 S_a^s(k, \omega) \quad (\text{E.75})$$

i 
$$B_{\text{coh}}(k, \omega) = \sum_a^v \sum_b^v \bar{b}_a \bar{b}_b \sqrt{x_a x_b} S_{ab}(k, \omega), \quad (\text{E.76})$$

on  $b_{\text{inc } a}$  i  $\bar{b}_a$  són les longituds de *scattering* incoherent i coherent definides en l'apèndix C. Aquestes dues contribucions s'acostumen a representar normalitzades de la forma següent

$$\bar{B}_{\text{inc}}(k, \omega) = \frac{1}{\sum_a^v x_a \bar{b}_a^2} B_{\text{inc}}(k, \omega) \quad (\text{E.77})$$

$$i \quad \bar{B}_{\text{coh}}(k, \omega) = \frac{1}{\sum_a x_a \bar{b}_a^2} B_{\text{coh}}(k, \omega) \quad (\text{E.78})$$

on  $\bar{b}_a^2$  és la longitud de scattering total. El **factor d'estructura dinàmic total** és defineix com

$$S_T(k, \omega) = \frac{1}{b^2} [B_{\text{inc}}(k, \omega) + B_{\text{coh}}(k, \omega)] \quad (b^2 = \sum_a x_a (\bar{b}_a)^2). \quad (\text{E.79})$$

La integral respecte totes les freqüències de la part coherent de  $S_T(k, \omega)$  coincideix amb la contribució coherent  $S_{\text{coh}}(k)$  que s'obté en els experiments de difracció elàstica de neutrons (veure l'apèndix C), és a dir,

$$\frac{1}{b^2} \int_{-\infty}^{\infty} B_{\text{coh}}(k, \omega) d\omega = S_{\text{coh}}(k) \quad (\text{E.80})$$

Sovint,  $S_{\text{coh}}(k)$  també s'anomena factor d'estructura total i se simbolitza amb  $S_T(k)$ , com hem fet en l'apèndix C. Aquesta nomenclatura pot crear certa confusió ja que  $S_T(k)$  no inclou la contribució incoherent. Cal tenir present, però, que la contribució incoherent a la secció eficaç de dispersió elàstica és una només una constant,  $\sum_a x_a b_{\text{inc},a}^2$ , i la seva inclusió en  $S_T(k)$  només produiria un desplaçament vertical d'aquesta funció.



## **Referències**





## Referències

- ABOAGYE, J.K.; FRIAUF, R.J. 1975 *Phys. Rev. B* **11**, 1656
- ABRAMO, M.C.; PARRINELLO, M.; TOSI, M.P. 1974 *J. Phys. C* **7**, 4201
- ADAMS, E.; McDONALD, I.R.; SINGER, K. 1977 *Proc. R. Soc. Lond. A* **357**, 37
- ALCARAZ, O.; TRULLÀS, J. (enviat i acceptat a *Journ. Chem. Phys*)
- ALDER, B.J.; WAINWRIGHT, T.E. 1957 *J. Chem. Phys.* **27**, 1208
- ALDER, B.J.; WAINWRIGHT, T.E. 1959 *J. Chem. Phys.* **31**, 459
- ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford)
- ANDREONI, W.; TOSI, M.P. 1983 *Solid State Ionics* **11**, 49
- ASHCROFT, N.W.; LANGRETH, D.C. 1967 *Phys. Rev.* **156**, 685
- BEEMAN, D. 1976 *J. Comp. Phys.* **20**, 130
- BHATIA, A.B.; THORNTON, D.E. 1970 *Phys. Rev. B* **2**, 3004
- BALUCANI, U.; ZOPPI, M. 1994 *Dynamics of the Liquid State* (Clarendon, Oxford)
- BALUCANI, U.; BRODHOLT, J.P.; VALLAURI, R. 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9269
- BARANYAI, A. 1986 *J. Phys. C* **19**, 453
- BAUS, M.; HANSEN, J.P. 1980 *Phys. Rep.* **59**, 1
- BATRA, A.P.; SLIFKIN, L.M. 1976 *J. Phys. C* **9**, 947
- BOTTGER, G.L.; GEDDES, A.L. 1967 *J. Chem. Phys.* **46**, 3000
- BOCKRIS, J. O'M.; RICHARDS, N.E. 1957 *Proc. R. Soc. A* **241**, 44
- BOON, J.P.; YIP, S. 1980 *Molecular Hydrodynamics* McGraw-Hill, New York.
- BOSE, J.; JACUCCI, G.; RONCHETTI, M.; SCHIRMACHER, W. 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3277

- BUCHER, M. 1983 *Phys. Rev. B* **27**, 5919
- BUCHER, M. 1984 *Phys. Rev. B* **30**, 947
- CATLOW, C.R.A.; CORISH, J.; JACOBS, P.W.M 1979 *J. Phys. C* **12**, 3433
- CHAMPENEY, D.C. 1973 *Fourier transforms and their physical applications* (Academic, London).
- CICCOTTI, G.; JACUCCI, G.; McDONALD, I.R. 1976 *Phys. Rev. A* **13**, 426
- COPLEY, J.R.D; RAHMAN, A. 1976 *Phys. Rev. A* **13**, 2276
- COPLEY, J.R.D; DOLLING, G. 1978 *J. Phys. C* **11**, 1259
- DELANEY, M.J.; USHIODA, S. 1977 *Phys. Rev. B* **16**, 1410
- DERRIEN, Y.; DUPUY, J. 1976 *Phys. Chem. Liq.* **5**, 71
- DIXON, M.; SANGSTER M.L.J 1976 *J. Phys. C* **9**, 909
- DIXON, M. 1983a *Philos. Mag. B* **47**, 509
- DIXON, M. 1983b *Philos. Mag. B* **47**, 531
- DIXON, M. 1983c *Philos. Mag. B* **48**, 13
- EISENBERG, S.; JAL, S.F.; DUPUY, J.; CHIEUX, P.; KNOLL, W. 1982 *Philos. Mag. A* **46**, 195
- EDWARDS, F.G.; ENDERBY, J.E.; HOWE, R.A.; PAGE, D.I. 1975 *J. Phys. C* **8**, 3483
- ENDERBY, J.E.; NEILSON, G.W. 1980 *Adv. Phys.* **29**, 323
- ENDERBY, J.E.; NORTH, D.M.; EGELSTAFF, P.A. 1966 *Philos. Mag.* **14**, 1961
- FRIAUF, R.J. 1971 *Z. Naturf.* **26**, 1210
- de GENNES, P.G. 1959 *Physica* **25**, 825
- GIAQUINTA, P.V.; PARRINELLO, M.; TOSI M.P. 1978 *Physica A* **92**, 185
- GILLAN, M.J. 1980 *Mol. Phys.* **37**, 839
- GOLDSCHMIDT, V.M. 1926 *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Math.-Nat. Kl.*
- HAMILTON, J.F. 1988 *Adv. Phys.* **37**, 359
- HANSEN, J.P.; POLLOCK, E.L.; McDONALD, I.R. 1974 *Phys. Rev. Lett.* **32**, 277
- HANSEN, J.P.; McDONALD, I.R.; POLLOCK, E.L. 1975 *Phys. Rev. A* **11**, 1025
- HANSEN, J.P.; McDONALD, I.R. 1975 *Phys. Rev. A.* **11**, 2111
- HANSEN, J.P.; McDONALD, I.R. 1986 *Theory of simple liquids.* (Academic, London).
- HERRMAN, P. 1964 *Z. Phys. Chem.* **227**, 338
- HOWE, M.A. 1985 *Z. Phys. B. Condens. Matter* **62**, 15.
- HOWELLS, W.S. 1998 *Physica B*, 329.
- INUI, M.; TAKEDA, S.; SHIRAKAWA, Y.; TAMAKI, S.; WASEDA, Y.; YAMAGUCHI, Y. 1991 *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3025
- ITO, S.; KONAGAI, M.; TAKAHADEI, K. 1991 *Z. Naturforsch* **46a**, 155

- JACUCCI, G.; McDONALD, I.R.; RAHMAN, A. 1976 *Phys. Rev. A* **13**, 1581
- JANZ, G.J.; DAMPIER, F.W.; LAKSHMINARAYANAN, G.R.; LORENZ, P.K.; TOMKINS, R.P.T. 1968 *Molten Salts* Vol.1 National Standard Reference Data Series, (National Bureau of Standards, Washington DC), 15
- KANEKO, Y.; UEDA, A. 1989 *Phys. Rev. B* **39**, 10281
- KEEN, D.A.; HAYES, W.; MCGREEVY, R.L. 1990 *J. Phys. C* **2**, 2773
- KEEN, D.A.; HULL, S. 1993 *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 23
- KIANG, C.H.; GODDARD, W.A. 1996 *J. Phys. Chem.* **99**, 14339
- LADD, M.F.C. 1974 *J. Chem. Phys.* **60**, 1954
- LANTELME, F. 1974 *Mol. Phys.* **28**, 1537
- LEVESQUE, D.; VERLET, L. 1970 *Phys. Rev. A* **2**, 2514
- LOVESEY, S.W. 1984 *Theory of neutron scattering from condensed matter*. Vol.1 (Clarendon, Oxford).
- MARCH, N.H.; TOSI, M.P. 1984 *Coulomb Liquids*. (Academic, London)
- MAYER, J.E. 1933a *J. Chem. Phys.* **1**, 270
- MAYER, J.E. 1933b *J. Chem. Phys.* **1**, 327
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.W.; ROSENBLUTH, M.N.; TELLER, A.H.; TELLER, E. 1953 *J. Chem. Phys.* **78**, 3156
- MCGREEVY, R.L.; MITCHELL, E.W.J. 1982 *J.Phys.C* **15**, L1001
- MCGREEVY, R.L.; MITCHELL, E.W.J.; MARGACA, F.M.A. 1984 *J.Phys.C: Solid State Phys.*, **17**, 775
- MCGREEVY, R.L.; MITCHELL, E.W.J.; MARGACA, F.M.A.; HOWE, M.A. 1985 *J.Phys.C* **18**, 5235
- MCGREEVY, R.L. 1987 *Experimental Studies of the Structure and Dynamics of Molten Alkali and Alkaline Earth Halides*. Academic Press, 247
- PADRÓ, J.A.; CANALES, M.; SESÉ, G.; GIRÓ, A. 1988 *Physica* **148A**, 253
- PAGE, D.I.; MIKA, K. 1971 *J. Phys. C* **4**, 3034
- PARRINELLO, M.; RAHMAN, A.; VASHISHTA, P. 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1073
- PIETRONERO, L. 1978 *Phys. Rev. B.* **17**, 3946
- POIGNET, J.C.; BARBIER, M.J. 1981 *Electroch. Acta* **26**, 1429
- PRICE, D.L.; COPLEY, J.R.D 1975 *Phys. Rev. A* **11**, 2124
- RAHMAN, A. 1964 *Phys. Rev. A* **136**, 405
- ROVERE, M.; TOSI, M. P. 1986 *Rep. Prog. Phys.* **49**, 1001
- SAMARA, G.A. 1981 *Phys. Rev. B* **23**, 575
- SANGSTER, M.J.L.; DIXON, M. 1976 *Adv. Phys.* **25**, 247
- SATOW, W.; UEMURA, O.; HOSHINO, K.; WATANABE, T. 1984 *Phys. Status Solidi A* **85** K5

- SCHOMMERS, W. 1977 *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1538
- SEARS, V.F. 1992 *Neutron News* **3**, 26
- SHIRAKAWA, Y.; SAITO, M.; TAMAKI, S.; INUI, M.; TAKEDA, S. 1991 *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2678
- SHIMOJO, F.; KOBAYASHI, M. 1991 *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3725
- STAFFORD, A.J.; SILBERT, M. 1987 *Z. Phys. B* **67**, 31
- STAFFORD, A.J.; SILBERT, M.; TRULLÀS, J.; GIRÓ, A. 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6631
- TAKAHASHI, H.; TAKEDA, S.; HARADA, S.; TAMAKI, S. 1988 *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 562
- TAKEDA, S.; SHIRAKAWA, Y.; TAKESAWA, K.; HARADA, S.; TAMAKI, S. 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 4007
- TANKESHWAR, K.; TOSI, M.P. 1991 *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 7511
- TASSEVEN, Ç.; SILBERT, M.; TRULLÀS, J. 1995 *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8877
- TASSEVEN, Ç. 1996 *Contributions to the theory of a class of ionic liquids*. (Tesi doctoral)
- TASSEVEN, Ç.; TRULLÀS, J.; ALCARAZ, O.; SILBERT, M.; GIRÓ, A. 1997a *J. Chem. Phys.* **106**, 7286
- TASSEVEN, Ç.; ALCARAZ, O.; TRULLÀS, J.; SILBERT, M.; GIRÓ, A. 1997b *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 11061.
- TOSI, M.P.; PRICE, D.L.; SABOUGNI, M.L. 1993 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 173
- TOZZINI, V.; TOSI, M.P. 1995 *Philos. Mag.* **72**, 577
- TRULLÀS, J.; GIRÓ, A.; SILBERT, M. 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6643
- TRULLÀS, J.; PADRÓ, J.A. 1993 *J. Chem. Phys.* **99**, 3983
- TRULLÀS, J.; PADRÓ, J.A. 1994 *Phys. Rev. E* **50**, 1162
- TRULLÀS, J.; PADRÓ, J.A. 1997 *Phys. Rev. B* **55**, 12210
- VAN-HOVE, L. 1954 *Phys. Rev.* **95**, 249
- VASHISHTA, P.; RAHMAN, A. 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1337
- VASHISHTA, P.; RAHMAN, A. 1979 *Fast ion transport in solids*. Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Senoy. (Elsevier, North-Holland)
- VERLET, L. 1967 *Phys. Rev.* **165**, 201
- WICKOFF, R.W.G. 1965 *Crystal Structures*, 2<sup>a</sup> Edició, col VI (Wiley, New York)
- WILSON, M.; MADDEN, P.A. 1993 *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2687
- WILSON, M.; MADDEN, P.A.; COSTA-CABRAL, B.J. 1996 *J. Phys. Chem.* **100**, 1227
- WOOD, W.W.; PARKER, F.R. 1957 *J. Chem. Phys.* **27**, 720
- WOODCOCK, L.V.; SINGER, K. 1971 *Trans. Faraday Soc.* **67**, 12
- WOODCOCK, L.V. 1971 *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257